

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JUIN 1913.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

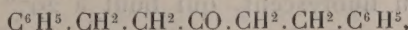
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de plusieurs diphénylpentanes et des dicyclohexylpentanes correspondants.* Note de MM. **PAUL SABATIER** et **M. MURAT**.

Dans plusieurs Notes antérieures ⁽¹⁾, nous avons indiqué qu'on peut facilement transformer, par hydrogénation directe sur le nickel, les divers carbures *diphényliques* issus de l'éthane, du propane et des butanes en carbures *dicyclohexyliques* correspondants. Pour réaliser une généralisation plus complète de la méthode, nous avons voulu l'appliquer à quelques *diphénylpentanes*.

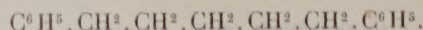
La théorie permet de prévoir l'existence de 18 hydrocarbures diphényliques issus du pentane ou de ses isomères, savoir : 9 issus du *pentane normal*, 7 du *méthylbutane* et 2 du *diméthylpropane* quaternaire. Parmi ces 18 hydrocarbures, nous en avons préparé trois, l'un, le *diphénylpentane-1.5*, issu du pentane normal, les deux autres provenant du *méthyl-2-butane*. Tous les trois ont été transformés, par hydrogénation directe sur le nickel, en carbures dicyclohexyliques correspondants.

I. *Dicyclohexylpentane-1.5*. — Nous avons pris, comme point de départ de la synthèse, la *diphényl-1.5-pentanone-3*,



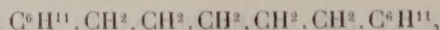
(¹) PAUL SABATIER et M. MURAT, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 1771; t. 155, 1912, p. 385, et t. 156, 1913, p. 1430.

qui est facilement préparée en catalysant, sur la thorine ou sur l'oxyde ferreux, l'*acide hydrocinnamique* $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H$. Cette acétone, soumise à l'hydrogénation vers 180° au contact d'un nickel affaibli incapable d'hydrogéner le benzène, est totalement changée en *diphénylpentane-1.5*



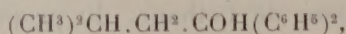
C'est un liquide incolore, doué d'une belle fluorescence, qui bout à 324° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^{20} = 0,9924$, et à 19° , $d_0^{19} = 0,9814$ et $n_D = 1,559$; on en déduit $R_D = 73,72$ (calculé $73,77$).~

Cet hydrocarbure, hydrogéné vers 165° sur un nickel très actif, est totalement transformé en *dicyclohexylpentane-1.5*

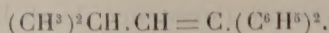


liquide incolore non fluorescent, qui est inattaqué à froid par le mélange sulfonitrique. Il bout à 311° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^{20} = 0,8832$, et à 21° , $d_0^{21} = 0,8719$ et $n_D = 1,479$; d'où l'on déduit $R_D = 76,6$ (calculé $76,14$).

II. *Dicyclohexyl-4.4-méthyl-2-butane*. — Nous avons fait réagir l'éther méthylique de l'*acide isovalérique* $(CH^3)^2.CH.CH^2.CO^2.CH^3$ sur le bromure de phénylmagnésium. On est ainsi conduit au *diphénylméthylbutanol*

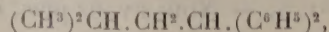


que la distillation sous pression ordinaire déshydrate totalement en *diphényl-4.4-méthyl-1-butène-3*



Ce dernier, ainsi préparé avec un bon rendement, se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre qui bout à $298^\circ-299^\circ$ (corr.). Nous avons trouvé, à 21° , $d_0^{21} = 0,9792$ et $n_D = 1,581$; d'où l'on déduit $R_D = 74,3$ (calculé $73,7$).

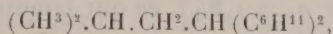
Cet hydrocarbure, hydrogéné vers 180° sur un nickel peu actif, fournit exclusivement le *diphényl-4.4-méthyl-2-butane*



liquide incolore un peu fluorescent, qui bout à 297° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^{20} = 0,9756$ et, à 21° , $d_0^{21} = 0,9641$ et $n_D = 1,551$; d'où l'on déduit $R_D = 73,9$ (calculé $73,8$).

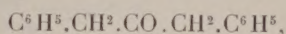
Par hydrogénation à $160^\circ-165^\circ$ sur un nickel très actif, il est transformé

complètement en hydrocarbure inattaqué à froid par le mélange sulfonitrique; c'est le *dicyclohexyl-4.4-méthyl-2-butane*

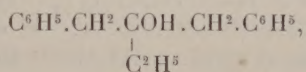


liquide incolore, dépourvu de fluorescence, qui bout à 290° - 291° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^0 = 0,9058$ et, à 21° , $d_0^{21} = 0,8940$, avec $n_D = 1,489$: on en déduit $R_D = 76,28$ (calculé 76,14).

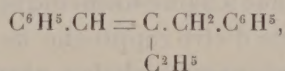
III. *Dicyclohexyl-1.3-éthyl-2-propane*. — Nous avons fait réagir sur l'iodure d'éthylmagnésium, la *diphénylpropanone*



à laquelle on arrive facilement par catalyse de l'acide phénylacétique sur l'oxyde ferreux; nous avons ainsi préparé le *dibenzyléthylcarbinol*

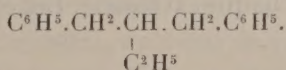


que la distillation sous pression ordinaire déshydrate immédiatement en *diphényl-1.3-éthyl-2-propène-1*



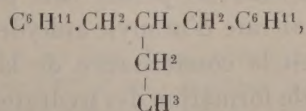
hydrocarbure qui bout à 306° - 307° (corr.). Nous avons trouvé, à 21° , $d_0^{21} = 1,0159$, avec $n_D = 1,589$, d'où l'on tire $R_D = 73,6$ (calculé 73,7).

Par hydrogénation à 230° sur un nickel affaibli, incapable d'hydrogéner le benzène, il fournit le *diphényl-1.3-éthyl-2-propane*



C'est un liquide incolore, dont la fluorescence surpasse celle du précédent, mais est moindre que celle du *diphénylpentane-1.5*. Il bout à 304° - 305° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^0 = 0,9855$ et, à 21° , $d_0^{21} = 0,9736$ et $n_D = 1,553$; d'où l'on déduit $R_D = 74,0$ (calculé 73,7).

Soumis à l'hydrogénation directe sur un nickel très actif, au-dessous de 180° , il se change intégralement en *dicyclohexyl-1.3-éthyl-2-propane*



liquide incolore non fluorescent, qui n'est pas attaqué à froid par le réactif sulfonitrique. Il bout à 296° (corr.). Nous avons trouvé $d_0^0 = 0,8966$ et, à 21° , $d_0^{21} = 0,8846$, avec $n_D = 1,843$, ce qui conduit à $R_D = 76,23$ (calculé 76,14).

IV. Aucun des hydrocarbures qui précèdent n'avait jusqu'à présent été décrit.

Il y a quelque intérêt à comparer les constantes physiques des divers carbures *diphényliques normaux*, c'est-à-dire à chaîne droite et à deux substitutions terminales :

	Points de fusion.	Points d'ébullition.
Diphényle.....	$70,5^{\circ}$	254°
Diphénylméthane.....	27	262
Diphényléthane-1.2.....	$52,5$	284
Diphénylpropane-1.3.....	< 0	300
Diphénylbutane-1.4.....	52	317
Diphénylpentane-1.5.....	< 0	324

On remarque que les points de fusion sont plus élevés pour les hydrocarbures qui contiennent une chaîne forménique à nombre pair d'atomes de carbone, et ce fait mérite d'être rapproché de la relation analogue que fournissent les acides forméniques à chaîne normale, où un nombre pair d'atomes de carbone procure également des points de fusion plus élevés.

Il convient aussi de signaler que tous les carbures diphényliques sont fluorescents et que cette propriété appartient surtout à ceux que nous avons appelés *normaux*, possédant une chaîne forménique droite avec une substitution phénylique à chaque extrémité. Les carbures dicyclohexyliques ne sont pas fluorescents.

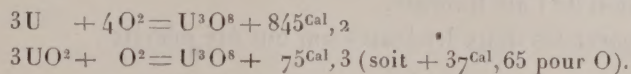
CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrates de l'anhydride uranique et chaleur de formation de l'azotate d'uranyle*. Note de M. DE FORCRAND.

Comme suite à mes recherches sur la déshydratation et la décomposition des hydrates du nitrate d'uranyle, je me suis proposé de déterminer la chaleur de formation du nitrate d'uranyle anhydre.

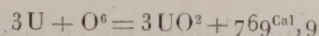
Le problème nécessitait la connaissance de la chaleur d'oxydation de l'uranium, de la chaleur de formation des hydrates de l'acide uranique, et

de la chaleur de neutralisation de cet acide et de ses hydrates par l'acide azotique.

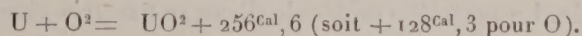
Cette étude a été facilitée par ce fait qu'au moment où je l'entreprenais, M. W.-G. Mixter ⁽¹⁾ a publié les données utiles relatives à l'oxydation de l'uranium, savoir :



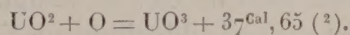
On en tire très facilement



et



En réalité le nombre $+ 37^{\text{Cal}},65$ représente le passage de UO^2 à U^3O^8 ; mais les deux oxydes U^3O^8 et UO^3 sont si voisins qu'on peut, sans crainte d'erreur notable, adopter la même valeur pour le passage de UO^2 à UO^3 , et écrire :



Ce résultat étant acquis, je me suis occupé de l'anhydride uranique et de ses hydrates.

Si l'on ne craignait pas la polymérisation à haute température, le meilleur moyen d'obtenir UO^3 serait le chauffage du nitrate d'uranyle (déjà partiellement déshydraté à froid), jusqu'à poids constant, à 550° - 600° , dans un courant d'oxygène sec.

Mais on obtient alors un produit fondu, rouge foncé, qui représente évidemment un état polymérisé inconnu.

On peut arriver au même résultat, au point de vue de la pureté du produit, en chauffant seulement à 290° - 300° , et évitant toute fusion par un chauffage progressif très lent. Il faut aussi prolonger l'expérience beaucoup plus longtemps. Dans ces conditions le résidu est bien encore UO^3 , ne retenant que des traces insignifiantes des composés nitriques. Il forme

⁽¹⁾ *Z. anorg. Chem.*, t. LXXVIII, novembre 1912.

⁽²⁾ Ce nombre est pratiquement le même que celui que donne le cuivre en se transformant en CuO ($37^{\text{Cal}},16$). Il est relativement faible et explique bien la réduction facile de UO^3 en UO^2 par l'hydrogène.

Au contraire le nombre $+ 128,3$ est très élevé, voisin de celui que fournit l'oxydation du baryum. C'est pourquoi UO^2 a été considéré, au début comme un corps simple. En fait, il joue à peu près le même rôle que Cu.

alors une poudre jaune (à peine orangé) présentant bien l'aspect indiqué par M. Lebeau, et vraisemblablement moins condensé que le produit précédent.

Mais cet anhydride est extrêmement hygroscopique. Il faut donc prendre, à partir de ce moment, les précautions les plus minutieuses pour le soustraire à l'action de l'air humide.

Pour préparer les deux hydrates qui ont été décrits



j'ai employé divers procédés.

Le plus simple consiste à abandonner l'anhydride en poudre à l'action de l'air humide. La première molécule d'eau se fixe très vite. On obtient le dihydrate au bout de quelques jours à la température ordinaire.

J'ai employé aussi la méthode de M. Lebeau : action d'un excès d'eau froide sur l'anhydride. C'est encore le dihydrate qui se forme finalement.

Enfin, j'ai eu recours au procédé donné par M. Mailhe ⁽¹⁾ : action de $\text{CU}(\text{OH})^2$, ou hydrate bleu du ciel de Péligot, sur une dissolution d'azotate d'uranyle. C'est encore le dihydrate que l'on prépare ainsi. C'est une poudre jaune clair.

Il a été plusieurs fois décrit, notamment par M. Riban ⁽²⁾.

Pour avoir l'acide uranique normal, $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$, on doit déshydrater partiellement le dihydrate. On peut le faire le plus commodément en le chauffant à 80° jusqu'à poids constant dans un courant d'air sec, ce qui demande 2 ou 3 heures.

J'ai alors dissous séparément ces trois substances : UO^3 , $\text{UO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{UO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ dans la quantité d'acide azotique (étendu) nécessaire pour obtenir l'azotate d'uranyle dissous ⁽³⁾. J'ai obtenu ainsi, vers 18° :

		Différences.
UO^3 anhydre, préparé vers 290° - 300°	^{Cal.} +19,803	} 4,957
$\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$	+14,846 ⁽⁴⁾	
$\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$	+12,375	} 2,471

⁽¹⁾ Thèse de doctorat ès sciences, Toulouse, 1902, p. 60.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 93, 1881, p. 1140.

⁽³⁾ En réalité, surtout pour l'oxyde anhydre, il est nécessaire, pour avoir une dissolution complète en quelques minutes, d'employer une dose d'acide double; mais on en a tenu compte en dissolvant ensuite comparativement le nitrate d'uranyle dans l'eau et dans un excès d'acide.

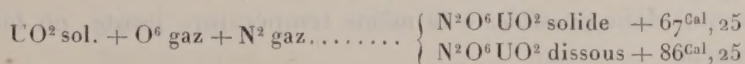
⁽⁴⁾ M. Aloy (Thèse de doctorat ès sciences, Toulouse, 1901, p. 36) a donné +8^{cal},40,

Tout de suite on peut en conclure que la première molécule d'eau liquide fixée dégage $+4^{\text{Cal}},957$, soit pour l'eau solide, $+3^{\text{Cal}},527$; et la seconde, $+2^{\text{Cal}},471$, soit pour l'eau solide, $+1^{\text{Cal}},041$.

L'acide uranique $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ est donc un hydrate assez stable, dont le point d'ébullition serait 220°C . environ; en fait, j'ai expliqué plus haut qu'il résiste à 80° .

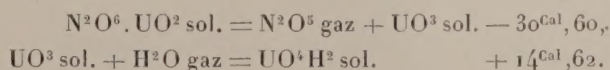
Le dihydrate, au contraire, bout à $+135^{\circ}$, et doit s'effleurir assez vite à 80° . Il perd même une molécule d'eau (mais assez lentement) sous cloche sulfurique.

On peut encore déduire de ces nombres :

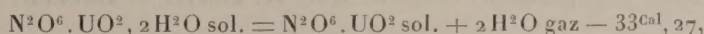


Ces données achèvent de fixer la place de UO^2 , considéré comme métal, parmi les métaux voisins. Ces valeurs sont plus faibles que celles fournies par des métaux plus oxydables tels que le manganèse ($+133,77$ et $+146,70$), et même le nickel ($+100,12$ et $+111,94$); elles se rapprochent de celles que donnent le cuivre, $+71,49$ et $+81,96$.

Enfin, ces résultats permettent de préciser ce qui se passe lorsqu'on chauffe le dihydrate de nitrate d'uranyle. En effet, il permettent de calculer immédiatement :



D'autre part, mes recherches précédentes conduisent à



et, en raisonnant par analogie, d'après les expériences de M. Sabatier sur le nitrate basique de cuivre, on pourra admettre que l'union de $\text{UO}^4 \text{H}^2$ avec le nitrate d'uranyle dégage $+4^{\text{Cal}},03$.

Dès lors, on peut comparer les deux réactions qui sont possibles lorsqu'on chauffe le dihydrate de nitrate d'uranyle au-dessus de 100° .

Première réaction, simple déshydratation $\dots\dots\dots -33^{\text{Cal}},27$.

Deuxième réaction, les produits de la déshydratation, soit $\text{N}^2 \text{O}^6 . \text{UO}^2$ et $2 \text{H}^2 \text{O}$, fournissent :

mais en employant seulement $\text{NO}^3 \text{H}$ pour $\text{UO}^3, \text{H}^2 \text{O}$, ce qui correspond à $+16^{\text{Cal}},80$ pour $2 \text{NO}^3 \text{H}$ et $2 (\text{UO}^3, \text{H}^2 \text{O})$. La différence $+1^{\text{Cal}},954$ représenterait la chaleur de dissolution (positive) de $\text{UO}^3, \text{H}^2 \text{O}$ dans le nitrate d'uranyle dissous.

$N^2O^6.UO^2 \text{ sol.} = N^2O^5 \text{ gaz} + UO^3 \text{ sol.}$	$-30,60^{\text{Cal}}$
$N^2O^5 \text{ gaz} + H^2O \text{ gaz} = 2 NO^3H \text{ gaz.}$	$+10,80$
$UO^3 \text{ sol.} + H^2O \text{ gaz} = UO^4H^2 \text{ sol.}$	$+14,62$
$UO^4H^2 \text{ sol.} + N^2O^6.UO^2 = \text{nitrate basique.}$	$+4,03$

La somme de ces quatre dernières équations donne seulement $-1^{\text{Cal}}, 15$, c'est-à-dire une quantité presque négligeable à côté de $-33^{\text{Cal}}, 27$, et dont on peut à peine répondre.

De sorte que les deux réactions envisagées (déshydratation simple et déshydratation accompagnée de décomposition) absorbent à très peu près la même quantité de chaleur, soit -33^{Cal} et -34^{Cal} .

Elles seront donc possibles à la même température limite, en fait 100° à 125° environ.

Dans des cas pareils : azotate d'uranyle, azotate de cuivre, chlorure de magnésium, chlorure de lithium, etc., on ne peut éviter absolument la seconde réaction (décomposition du sel). Il est possible seulement de la retarder et d'en diminuer l'importance soit en balayant rapidement l'eau éliminée par un courant de gaz inerte, soit, mieux encore, en chargeant ce gaz inerte de vapeurs de l'acide produit par la décomposition.

L'intelligence complète de ces phénomènes gagne évidemment à la connaissance des données thermochimiques correspondantes.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la diminution des chlorures dans l'urine sécrétée sous pression.* Note de MM. R. LÉPINE et BOULUD.

L'un de nous a autrefois étudié la sécrétion qui se fait dans un rein soumis à une contre-pression (s'exerçant par l'uretère) de 40^{cm^2} à 50^{cm^2} d'eau, comparativement à la sécrétion libre de l'autre côté (¹). Un des résultats les plus constants de ces expériences était, dans le cas de contre-pression suffisante, la diminution considérable des chlorures du côté comprimé. Ce fait, malgré sa netteté, n'ayant pas été constaté par quelques expérimentateurs, nous avons cru de quelque intérêt de reprendre la question.

Une canule étant fixée dans chaque uretère, près de la vessie, et l'écoulement de l'urine observé pendant une heure ou deux (voir *Comptes rendus*,

(¹) LÉPINE et PORTERET, *Comptes rendus*, 9 juillet 1888.

10 mars 1913), nous continuons à laisser couler librement l'urine d'un côté, et nous mettons la canule de l'autre côté en rapport avec un tube rempli d'éther jusqu'à une hauteur dépassant 40^{cm}. Dès ce moment l'urine de ce côté est sécrétée sous pression, et nous la recueillons pendant 2 heures au moins pour la comparer quantitativement et qualitativement à celle du côté libre. Nos expériences sont au nombre de plus de vingt. Elles diffèrent peu entre elles. En voici une prise au hasard, qui peut servir d'exemple :

CHIEN 2921 B. — Contre-pression de 40^{cm}, injection à plusieurs reprises d'eau renfermant par litre 7^g de chlorure de sodium et quelques grammes de glucose, pour favoriser la diurèse; petite saignée pendant le cours de l'expérience qui dure 2 heures.

Δ du sérum.....	— 0,6
NaCl du sérum.....	6 pour 1000

Urine.

	Du côté libre.	Du côté comprimé.
Δ.....	— 0,9	— 1,05

Pour 1000 eau :

Urée.....	6,6	10,5
Sucre.....	24	39
NaCl.....	8,4	6,4

Quantités absolues calculées pour 1 heure.

			Valeurs de la dernière colonne, celles de la première = 100.
Eau.....	83	30	36
Urée.....	0,547	0,315	57
Sucre.....	2	1,167	55
NaCl.....	0,697	0,192	27

Dans toutes nos expériences l'eau est toujours moins abondante du côté comprimé; mais souvent la différence n'est pas si forte qu'ici, où, du côté comprimé, l'eau n'atteint que 36 pour 100 du côté libre. L'urée est *toujours* moins diminuée que l'eau. Le sucre est ici 55 pour 100. Il a été sécrété presque aussi bien que l'urée. Quand on en injecte beaucoup et qu'en conséquence sa proportion est forte dans le sang, il est très souvent mieux sécrété que l'urée. Quant aux chlorures (ici 27 pour 100), ils sont toujours, par rapport au côté libre, à un chiffre beaucoup plus bas que l'urée et que l'eau.

Il serait intéressant de savoir si cette diminution considérable des chlo-

rures du côté comprimé tient uniquement à ce qu'ils passent de ce côté moins bien que du côté sain, ou si elle est due, pour une part, à ce qu'ils sont mieux résorbés. Le problème, au premier abord, paraît insoluble. On peut cependant l'aborder et lui donner même une solution *probable* si l'on veut bien, provisoirement, admettre quelques propositions que Frey s'est attaché à démontrer (*Pflueger's Archiv*, t. CXII, CXX, CXXIX) et que je résume de la manière suivante, en modifiant la première :

1° *Tant que l'eau et NaCl ne sont pas en forte proportion* dans le sang ⁽¹⁾, toute l'eau et tout le NaCl de l'urine sortent exclusivement du sang par transsudation glomérulaire ;

2° Le transsudat glomérulaire a sensiblement la même concentration moléculaire que le plasma (et que le sérum) ;

3° Le volume du transsudat glomérulaire, et celui de l'urine qui, pendant le même temps, coule par l'uretère, sont inversement proportionnels à leur concentration.

Si l'on accepte ces propositions dont quelques-unes, je le reconnais, pourraient être discutées à certains égards, il suffit, pour connaître la quantité de NaCl transsudé par le glomérule, de savoir en quelle proportion ce sel se trouve dans le sérum sanguin pendant l'expérience (le dosage nous donne ce chiffre), et quel est le volume du transsudat glomérulaire pendant un temps déterminé. En vertu de la proposition 3°, ce volume nous sera donné par l'équation suivante :

$$\frac{\text{volume du transsudat glomérulaire}}{\text{volume de l'urine de l'uretère}} = \frac{\Delta \text{ de l'urine}}{\Delta \text{ du sérum}}.$$

Introduisons les valeurs numériques de l'expérience précédente ; appelons x le transsudat du côté libre et x' celui du côté comprimé, nous avons

$$\frac{x}{83} = \frac{-0,9}{-0,6}, \quad \frac{x'}{30} = \frac{-1,05}{-0,6},$$

d'où l'on tire

$$x = 124^{\text{cm}^3}, 5, \quad x' = 52^{\text{cm}^3}, 5.$$

En multipliant x et x' par la teneur du sérum en NaCl, que nous savons être dans ce cas 6^s pour 1000, nous obtenons les quantités y et y' de NaCl transsudé du côté libre et du côté comprimé

$$y = 0,747, \quad y' = 0,31.$$

(1) Frey ne fait pas cette restriction ; mais les travaux de Schlager paraissent la rendre nécessaire.

Si l'on soustrait de ces chiffres ceux de NaCl trouvés dans l'urine, à savoir 0,697 pour le côté libre et 0,192 pour le côté comprimé, on a pour NaCl résorbé :

Du côté libre.

0,05

Du côté comprimé.

0,12

Relativement à la quantité de NaCl transsudé, l'écart est encore plus considérable ; car, du côté libre, 6,6 pour 100 seulement a été résorbé, tandis que du côté comprimé il en est résorbé 39 pour 100.

En résumé, la diminution considérable des chlorures dans l'urine du côté comprimé résulte à la fois de ce qu'ils transsudent en moindre quantité, et de ce qu'ils sont mieux résorbés (¹).

En terminant, nous ferons remarquer que lorsque l'écoulement est libre des deux côtés, malgré les différences de volume et de composition que ces deux urines peuvent présenter et que nous avons signalées dans notre dernière Note (*Comptes rendus*, 10 mars 1913), la résorption des chlorures, appréciée par la méthode que nous venons d'employer, est sensiblement la même des deux côtés.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats, qui sera présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour le Cours complémentaire d'Études coloniales : *Protistologie pathologique*, créé au Collège de France par Décret du 28 mars 1913.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 42,

M. Nattan-Larrier obtient 41 suffrages

M. Tanon » 1 suffrage

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 36,

M. Tanon réunit l'unanimité des suffrages.

(¹) L'eau, dans cette expérience, a été *absolument* résorbée en quantité *moindre* que du côté libre. En effet, $52,5 - 30 = 22,5$, qui est $<$ que $124,5 - 83 = 41,5$; mais, *relativement* au côté libre, elle l'a été en quantité *plus grande*; car 22,5 font 43 pour 100 de 52,5, volume transsudé du côté comprimé, tandis que 41,5 ne font que 33 pour 100 de 124,5, volume transsudé du côté libre.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne M. NATTAN-LARRIER.

En seconde ligne M. TANON.

CORRESPONDANCE.

M. P. PASCAL adresse un Rapport relatif à l'emploi qu'il a fait et des expériences qu'il a exécutées à l'aide de la subvention qui lui a été accordée sur le *Fonds Bonaparte*, en 1912.

MM. GUSTAVE ANDRÉ et ALBERT QUIQUET adressent des remerciements pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Notices sur les ports des Lèques, du Brusq, de la Coudourière, du Mourillon, du Niel, du Lavandou et de Cavalaire*, par MM. COTTALORDA, MOREAU et CHAUVE. *Notices complémentaires sur les ports de Sanary, Toulon, Saint-Tropez, Sainte-Maxime et Saint-Raphaël; modifications survenues de 1893 à 1911*, par MM. COTTALORDA, MOREAU, CHAUVE, CASSIER, MATHIEU. (Envoi du Ministère des Travaux publics, des Postes et des Télégraphes.)

2° COMISSÃO GEOGRAPHICA E GEOLOGICA DO ESTADO DE S. PAULO. *Exploração do Rio Grande e de seus afluentes*.

ASTRONOMIE. — *Sur la réfraction astronomique sous un angle quelconque*.

Note de M. ARNAUD, présentée par M. Bigourdan.

Dans un Mémoire antérieur ⁽¹⁾, nous avons obtenu, pour déterminer la valeur de la réfraction astronomique, la formule

$$\sigma = \gamma_0 \int_0^L \left(1 - \frac{x}{\eta} \cot V - \frac{x^2}{2\eta q} \right)^{m-1} dx,$$

(1) *Comptes rendus*, 28 septembre 1912.

où la valeur de L est donnée par la relation

$$L = q \cot V \left(\sqrt{1 + \frac{2\eta}{q} \tan^2 V} - 1 \right),$$

qui peut se transformer en celle-ci :

$$L = \frac{2\eta \tan V}{1 + \sqrt{1 + \frac{2\eta}{q} \tan^2 V}};$$

et nous avons résolu le problème de l'intégration pour le cas particulier où $V = \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire pour la réfraction horizontale.

En poursuivant le problème de l'intégration pour le cas général où V est quelconque, nous obtenons aujourd'hui les conclusions suivantes :

En se limitant, pour la réfraction pratique, à la précision de $0'', 1$, ou de $0,001$ de sa valeur, on peut distinguer dans le ciel quatre régions :

Évaluant σ en fonction de l'unité d'arc, qui vaut $206265''$, nous avons :

Première région :

$$0 < V < 48^\circ,$$

$$\sigma = \lambda \tan V,$$

λ ayant pour valeur l'indice de réfraction de l'air, diminué de l'unité.

Une Table générale des réfractions moyennes, correspondant à certaine valeur de p et de $T(272 + t)$, peut être accompagnée d'une Table de correction basée sur la relation

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{p}{p'} \frac{T'}{T}.$$

Deuxième région :

$$48^\circ < V < 76^\circ.$$

La formule pratique devient

$$\sigma = \lambda \tan V - \frac{\lambda T}{34 q_1} \tan^3 V,$$

accompagnée de

$$\frac{1}{\mu q_1} = 156,8 - 17 \frac{b}{U^2},$$

avec

$$b = \frac{p}{750}, \quad U = \frac{272 + t}{280}.$$

La correction $\frac{\lambda}{\lambda'}$ n'est plus complètement exacte, et il y aura avantage à construire pour chaque observatoire une Table des réfractions moyennes basée sur les conditions atmosphériques moyennes du lieu.

La formule ci-dessus peut d'ailleurs être remplacée par une autre, à peu près équivalente,

$$\sigma = \lambda \tan V - \frac{\lambda^2}{2} \tan^3 V \left(9,2 \frac{U^2}{b} - 1 \right).$$

Troisième région :

$$76^\circ < V < 87^\circ.$$

Dans cette région il faut avoir recours à une formule, telle que la suivante, quelque peu empirique :

$$\sigma = \frac{2\lambda \tan V}{1 + \sqrt{1 + 2\mu T\psi \tan^2 V}}$$

avec

$$\mu = 10^{-6} \quad \text{et} \quad \psi = 10 - \frac{b}{U^2} - \frac{\tan V}{17}.$$

Chaque Observatoire ayant sa Table spéciale de réfractions moyennes construite d'après la formule ci-dessus, les corrections, pour des circonstances atmosphériques quelconques, seront obtenues au moyen de Tables ou d'Abques, pour la construction desquelles on utilisera les Tables de réfractions moyennes des autres Observatoires, car la correction $\frac{\lambda}{\lambda'}$ serait très sensiblement inexacte.

Quatrième région :

$$87^\circ < V < 90^\circ.$$

Il faudrait faire entrer dans les formules une variable nouvelle θ , valeur moyenne de $\left(-\frac{dt}{dz}\right)$. Les Tables deviendraient ainsi très compliquées et sans utilisation pratique, étant donné que les observations sont rendues incertaines par les phénomènes de diffraction.

Cette région doit être considérée comme interdite aux observations de précision.

La correction $\frac{b}{U}$ est, d'ailleurs, de plus en plus inexacte, à mesure qu'on se rapproche de l'horizon, où il est moins inexact de la remplacer par $\frac{b}{U^2}$.

A noter que, pour adapter nos formules à des Observatoires situés à des latitudes très différentes de 45° , il y aurait lieu de modifier légèrement les constantes, soit en ce qui concerne le rayon de courbure de l'ellipse terrestre, soit en ce qui concerne la constante d'où dépend λ :

$$\lambda = 280\mu \frac{b}{U},$$

et qui est liée à la valeur de l'intensité locale de la pesanteur.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations intégrales à noyau asymétrique.* Note ⁽¹⁾ de M. A. KORN, présentée par M. Émile Picard.

Supposons, en reprenant les notations d'une Note antérieure (*Comptes rendus*, 17 juillet 1911), l'existence de deux noyaux $k(x, y)$ et $k'(x, y)$ symétriques et réciproques par rapport au noyau asymétrique $K(x, y)$ de l'équation intégrale

$$(1) \quad \varphi(x) - \lambda \int_0^1 \varphi(y) K(x, y) dy = f(x),$$

qui satisfont à la condition

$$(2) \quad \int_0^1 f(x) \bar{f}(x) dx > 0,$$

si $f(x)$ est une fonction quelconque de x continue dans l'intervalle $0 \leq x \leq 1$, et si nous posons

$$(3) \quad \bar{f}(x) = \int_0^1 f(y) k'(x, y) dy.$$

Soit

$$(4) \quad k'_1(x, y) = \int_0^1 k'(x, z) K(z, y) dz; \quad k_1(x, y) = \int_0^1 k(z, y) K(x, z) dz;$$

alors, on peut démontrer ⁽²⁾, si la condition

$$(5) \quad k'_1(x, y) = k_1(y, x); \quad k_1(x, y) = k_1(y, x)$$

de la *pseudosymétrie* est remplie, que tous les pôles λ_j ($j = 1, 2, \dots, |\lambda_1| \leq |\lambda_2| \leq \dots$) de la solution de l'équation (1) par rapport à λ sont simples et réels; si la condition

$$(6) \quad \int_0^1 k_1(x, z) k'_1(y, z) dz = \int_0^1 k_1(z, x) k'_1(z, y) dz$$

de la *pseudosymétrie généralisée* est remplie, tous les pôles sont simples, mais ils peuvent être complexes.

Envisageons maintenant le cas général des pôles multiples et partons au lieu de l'équation (1) de l'équation

$$(7) \quad \varphi(x) - \lambda \int_0^1 \varphi(y) c K(x, y) dy = f(x),$$

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 16 juin 1913.

⁽²⁾ Cf. A. KORN, *Eine Theorie der linearen Integralgleichungen mit unsymmetrischen Kernen* (*The Tôhoku Mathematical Journal*, t. I, 1912, p. 159-186; t. II, p. 117-136).

où c est une constante donnée, alors il faut distinguer pour chaque λ_j des fonctions fondamentales

$$\varphi_{j\rho,k}(x); \quad \varphi'_{j\rho,k}(x) \quad (\rho = 1, 2, \dots, n_j; k = 0, 1, 2, \dots, s_{j\rho})$$

satisfaisant à des équations un peu plus compliquées ⁽¹⁾ qu'au cas des pôles simples.

J'ai démontré (*loc. cit.*, p. 119) le développement

$$(8) \quad f(x) = \sum_1^\infty \sum_1^{n_j} \sum_0^{s_{j\rho}} k G_{j\rho,k} \varphi_{j\rho,k}(x); \quad G_{j\rho,k} = \int_0^1 f(x) \varphi'_{j\rho,s_{j\rho}-k}(x) dx$$

d'une fonction $f(x)$ quelconque continue dans l'intervalle $0 \leq x \leq 1$, pourvu que nous ayons démontré préalablement que cette série converge absolument et uniformément dans l'intervalle, et le développement ⁽²⁾ (*loc. cit.*, p. 126)

$$(9) \quad cK(x, y) = \sum_1^\infty \sum_1^{n_j} \sum_0^{s_{j\rho}} k \varphi_{j\rho,k}(x) \left[\frac{1}{\lambda_j} \varphi'_{j\rho,s_{j\rho}-k}(y) - \frac{1}{\lambda_j^2} \varphi'_{j\rho,s_{j\rho}-k-1}(y) + \dots \right],$$

pourvu que cette série converge absolument et uniformément dans le domaine

$$0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq y \leq 1.$$

Supposons, pour éviter d'abord les questions de convergence, que le nombre des pôles λ_j soit fini ($= m$) et posons

$$(10) \quad ch(x, y) = \sum_1^m \sum_1^{n_j} \sum_0^{s_{j\rho}} k \frac{1}{\lambda_j} \varphi_{j\rho,k}(x) \varphi_{j\rho,s_{j\rho}-k}(y).$$

$$(11) \quad \begin{cases} k(x, y) = \sum_1^m \sum_1^{n_j} \sum_0^{s_{j\rho}} k \varphi_{j\rho,k}(x) [\varphi_{j\rho,k}(y)]; \\ k'(x, y) = \sum_1^m \sum_1^{n_j} \sum_0^{s_{j\rho}} k \varphi'_{j\rho,k}(x) [\varphi'_{j\rho,k}(y)], \end{cases}$$

en désignant par $[-]$ le changement de $(+i)$ en $(-i)$. Alors $h(x, y)$ représente un noyau satisfaisant à la condition de la pseudosymétrie générale

⁽¹⁾ Cf. A. KORN, *Ueber freie und erzwungene Schwingungen*, Leipzig (éd. B.-G. Teubner), 1910, p. 117.

⁽²⁾ Nous pouvons toujours choisir les fonctions $\varphi_{j\rho,k}$; $\varphi'_{j\rho,k}$ de manière que les intégrales $A_{j\rho}$ (*loc. cit.*, p. 117) deviennent égales à 1.

ralisée; je veux démontrer que si l'on pose

$$(12) \quad F(x) = \int_0^1 f(y) K(x, y) dy; \quad \Phi(x) = \int_0^1 f(y) h(x, y) dy,$$

on aura

$$(13) \quad \int_0^1 F(x) \bar{F}(x) dx \leq \alpha^2 \int_0^1 \Phi(x) \bar{\Phi}(x) dx,$$

où α^2 est un nombre positif ne dépendant nullement du choix de la fonction f , et auquel on peut donner une valeur aussi rapprochée de l'unité qu'on voudra en donnant à c une valeur assez petite.

Formons en effet pour un terme

$$(14) \quad f_{j\rho}(x) = C_{j\rho,0} \varphi_{j\rho,0}(x) + C_{j\rho,1} \varphi_{j\rho,1}(x) + \dots + C_{j\rho,s_{j\rho}} \varphi_{j\rho,s_{j\rho}}(x)$$

de la série (8) les intégrales

$$(15) \quad \Phi_{j\rho}(x) = \int_0^1 f_{j\rho}(y) h(x, y) dy = \frac{1}{\lambda_j} [C_0 \varphi_0(x) + \dots + C_s \varphi_s(x)],$$

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} F_{j\rho}(x) &= \int_0^1 f_{j\rho}(y) K(x, y) dy = \frac{1}{\lambda_j} [B_0 \varphi_0(x) + \dots + B_s \varphi_s(x)], \\ &= \frac{1}{\lambda_j} \left[\left(C_0 - \frac{1}{\lambda_j} B_1 \right) \varphi_0(x) + \left(C_1 - \frac{1}{\lambda_j} B_2 \right) \varphi_1(x) + \dots \right. \\ &\quad \left. + \left(C_{s-1} - \frac{1}{\lambda_j} B_s \right) \varphi_{s-1}(x) + C_s \varphi_s(x) \right] \end{aligned} \right.$$

(en supprimant pour le moment les indices $j\rho$ des C), alors on aura

$$(17) \quad \int_0^1 F_{j\rho}(x) \bar{F}_{j\rho}(x) dx \leq \left\{ 1 + \frac{1}{1 \lambda_j [\lambda_j]} \right\} \int_0^1 \Phi_{j\rho}(x) \bar{\Phi}_{j\rho}(x) dx + \frac{3}{2 \lambda_j [\lambda_j]} \int_0^1 F_{j\rho}(x) \bar{F}_{j\rho}(x) dx,$$

et en conséquence

$$(18) \quad \int_0^1 F(x) \bar{F}(x) dx \leq \left\{ 1 + \frac{1}{2 \lambda_1 [\lambda_1]} \right\} \int_0^1 \Phi(x) \bar{\Phi}(x) dx + \frac{3}{2 \lambda_1 [\lambda_1]} \int_0^1 F(x) \bar{F}(x) dx.$$

En choisissant c assez petit, nous pourrions faire $|\lambda_1|$ aussi grand que nous voudrions, et nous trouverions ainsi notre proposition démontrée. Elle est importante pour l'application de la méthode des approximations successives à la théorie des approximations intégrales dont les noyaux sont asymétriques et ne satisfont pas à la condition de la pseudosymétrie généralisée.

PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle étude de l'effet Volta, faite à l'aide de la radioactivité induite.* Note de MM. ED. SARASIN et TH. TOMMASINA.

Nous avons déjà communiqué plusieurs résultats des recherches que nous poursuivons depuis quelques années sur toute une série de phénomènes qui sont liés par leur origine ou par leurs modifications à celui de la radioactivité induite (¹). Nous ne nous arrêterons pas à décrire les différents appareils et dispositifs et n'indiquerons ici que les changements essentiels qui nous ont fourni les faits nouveaux que nous avons l'honneur de signaler à l'Académie.

Dans l'électromètre connu d'Elster et Geitel, la capacité cylindrique creuse, en métal noirci, a été remplacée par une simple tige métallique. Une série de tiges de différente longueur et de divers métaux pouvant se remplacer sur l'électromètre étaient à notre disposition, ainsi que quatre grandes cloches cylindriques, deux en laiton, une en zinc et une en aluminium, de mêmes dimensions (18^{cm} de diamètre pour 36^{cm} de hauteur) et de même épaisseur, pouvant aussi se substituer l'une à l'autre sur le plateau de l'appareil de mesure. Quant aux écrans-grilles que nous avons déjà utilisés dans nos précédentes expériences, ils ont subi les modifications successives suivantes : écrans cylindriques en toile métallique à mailles depuis 25^{mm} à 2^{cm}, en fer zingué, en laiton et en cuivre; les mêmes, mais fermés en haut, donc des cloches-grilles; enfin des écrans-cloches troués, cylindriques fermés en haut, tous de mêmes dimensions (12^{cm} *d*, 18^{cm} *h*) et de même épaisseur, avec le même nombre de trous circulaires de même diamètre, faits à l'emporte-pièce avec bavures soigneusement limées, en aluminium, en zinc et en cuivre. Ces perfectionnements successifs apportés aux appareils dans le but d'éviter toute cause d'erreur attribuable à ce qui n'était pas exclusivement la différence du métal, n'ont fait que confirmer les premières constatations, de façon que nous pouvons désormais les présenter comme absolument sûres.

Pour étudier d'autres métaux, au lieu d'en faire de nouvelles cloches, nous avons simplement doublé l'intérieur d'une cloche à l'aide de grandes feuilles mobiles remplaçables facilement, ce qui nous a permis de constater que l'effet Volta se manifeste sur l'appareil de mesure même, par l'intervention de l'écran-grille qui doit être conducteur et relié au sol, ainsi que la cloche constituant l'enceinte close.

Voici maintenant les faits nouveaux que nous venons de constater :

1. Quand l'écran cloche-grille, écran troué, séparant complètement le champ de l'électroscope de celui de la cloche-enceinte radioactivée, est du

(¹) *Comptes rendus*, 28 novembre 1904, 19 août 1907, 2 septembre 1907, 9 juin 1908 et 20 février 1911.

même métal que la paroi interne de cette dernière et l'état des surfaces absolument identique, la vitesse de la décharge, due à l'ionisation produite par le rayonnement de radioactivité induite, a la même valeur quel que soit le signe de la charge de l'électroscope. On a une seule courbe de désactivation si l'on alterne le changement de signe des charges successives. Il faut faire deux ou mieux trois charges de même signe alternativement, parce que la première donne toujours des résultats irréguliers dus à l'intervention du résidu de la charge précédente de signe opposé.

2. Quand l'écran cloche-grille n'est pas du même métal que la paroi interne de la cloche-enceinte radioactivée, en procédant comme ci-dessus on a toujours deux courbes, c'est-à-dire que la valeur de la vitesse de la décharge change suivant le signe de la charge qu'on donne à l'électroscope.

a. Si le métal de la paroi interne de la cloche-enceinte activée est du cuivre ou du laiton et celui de l'écran cloche-grille du zinc ou de l'aluminium, la vitesse de la décharge des charges positives de l'électroscope augmente de valeur et celle de la décharge des charges négatives diminue.

b. Si le métal de la paroi interne de la cloche-enceinte activée est du zinc ou de l'aluminium et celui de l'écran cloche-grille du cuivre ou du laiton, c'est, au contraire, la vitesse de la décharge des charges négatives de l'électroscope qui augmente et celle de la décharge des charges positives qui diminue.

Si l'on considère ces résultats à côté des anciennes séries électrospécifiques de Volta, de Seebeck et de Péclet, dans lesquelles, comme on sait, le zinc se trouve à l'extrémité électropositive suivi par Pb, Sn et Cd, qui sont tous des métaux à surface rapidement oxydable, tandis que le cuivre se trouve à l'autre extrémité, celle électronégative, suivi par Pt, Ag et Au, qui sont très lentement oxydables dans les mêmes conditions, on est porté à donner, au sujet de l'explication de l'*effet Volta*, une importance très grande sinon exclusive à cette modification de la couche conductrice superficielle en une couche diélectrique. Nous avons un fait à l'appui d'une telle conclusion, qui est notre ancienne constatation ⁽¹⁾ que l'effet *b*, indiqué ci-dessus, a toujours lieu lorsqu'on radioactive un métal recouvert d'une couche de substance isolante et qu'il est d'autant plus marqué que la couche est plus épaisse.

⁽¹⁾ *Comptes rendus du premier Congrès international pour l'étude de la Radiographie et de l'ionisation à Liège, 12-14 septembre 1905, p. 25-36.*

La série électrospécifique d'Auerbach place l'Al avant le Zn; ce fait est confirmé par les résultats de nos recherches actuelles. Or l'aluminium est un métal dont la couche d'oxyde est plus isolante que celle des autres métaux, et elle se reforme immédiatement dès qu'on l'enlève.

Dans nos expériences il faut un écran pour qu'il y ait dédoublement de la courbe de désactivation; cela semble démontrer que la vitesse de déplacement des ions, et probablement aussi des électrons, joue un rôle dans le phénomène que nous avons étudié. Il faut donc que la couche superficielle modifie les vitesses et par son absorption aussi la quantité des ions et des électrons émis. Nous pensons que cette modification intervient également, autant lorsqu'un métal se trouve immergé dans un liquide, dans un gaz ou dans l'air ordinaire, ionisés par une action quelconque, que lorsqu'un champ électrostatique se produit par la simple mise en contact instantané de deux métaux isolés, comme, par exemple, le zinc et le cuivre. Notre hypothèse explique pourquoi deux métaux qui se trouvent aux extrémités opposées de la série de Volta produisent un effet plus sensible que celui d'un quelconque des couples intermédiaires.

PHYSIQUE. — *Sur les champs magnétiques obtenus avec un électro-aimant* ⁽¹⁾ *muni de pièces polaires en ferrocobalt*. Note ⁽²⁾ de M. **PIERRE WEISS**, transmise par M. J. Violle.

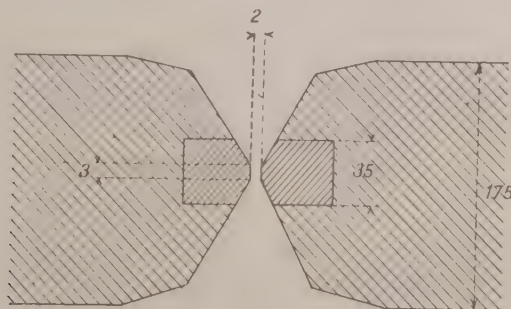
L'étude des ferrocobalts, faite sous ma direction par M. A. Preuss (Thèse, Zurich, 1912), a montré que le fer, qui possède 11 magnétons par atome, forme avec le cobalt, qui en a 9, un composé défini Fe^2Co de 12 magnétons par atome. Si l'on tient compte de la différence des poids atomiques, de celle des températures de perte du ferromagnétisme et de celle des densités, on trouve que le ferrocobalt a une aimantation à saturation de 10 pour 100 supérieure à celle du fer, à la température ordinaire.

En attendant que l'industrie fournisse le ferrocobalt, M. de Freudenreich a réalisé par les moyens du laboratoire cette préparation, assez délicate lorsqu'il s'agit d'obtenir des pièces de dimensions notables sans trop de soufflures. Avec les matières premières : fer de Suède et cobalt industriel

(1) Cet électro-aimant, destiné au Laboratoire de physique du Muséum, a été obligeamment laissé à notre disposition par M. Jean Becquerel pour la durée de la présente étude.

(2) Transmise dans la séance du 23 juin 1913.

à 98,5 pour 100, nous avons obtenu dans différentes fontes un gain de 9 pour 100 et de 9,7 pour 100, au lieu des 10 pour 100 de l'alliage de composition exacte. Le lingot qui donnait 9 pour 100 était le plus compact et a servi pour la taille des pierres polaires. Faute de matière suffisante pour les faire tout entière en ferrocobalt, on s'est borné à les munir de *pointes* de ferrocobalt comme il est indiqué sur la figure ci-dessous.



Les champs obtenus avec ces pièces polaires et avec d'autres, exactement de même forme, en fer de Suède, ont été mesurées au moyen de la méthode d'ascension, modifiée par A. Piccard et dont le caractère principal est la purification du ménisque par déversement. Le liquide employé est l'eau dont le coefficient d'aimantation est actuellement bien connu. L'ascension a dépassé 11^{mm}. Les mesures ont été faites avec grand soin par MM. Piccard et Fortrat.

Diamètre surf. front.	Entrefer.	Ampères-tours.	Champs.		Puissance.
			Fer.	Ferrocobalt.	
mm 3,00	mm 2,00	25 000	39 800 ^g	41 840 ^g	0,34
»	»	50 000	43 540	45 790	1,37
»	»	100 000	45 780	48 020	5,5
»	»	200 000	47 570	49 990	22
3,00	1,00	200 000	52 580	55 170	22

Dans tous les cas le gain par le ferrocobalt a été voisin de 5 pour 100. Même le remplacement partiel du fer par le ferrocobalt est aussi efficace que l'augmentation de la puissance dépensée dans le rapport de 1 à 4. La dernière ligne donne la mesure faite dans un entrefer très étroit, juste suffisant pour recevoir le tube à ascension. On voit que la méthode ne cesse pas d'y être applicable.

Les mesures des quatre premières lignes se rapportent à un entrefer

de 14^{mm^3} dans lequel on peut placer une étincelle, une petite flamme ou un milieu absorbant. Dans un espace de $0^{\text{mm}^3}, 5$, suffisant pour loger un grain de radium, on eût obtenu $75\,000^{\text{g}}$.

L'électro-aimant est bobiné avec 1000 tours de tube de cuivre parcouru par un courant d'eau, le métal servant de conducteur électrique. Pour pouvoir faire passer la quantité d'eau nécessaire à la réfrigération, le tube est divisé en 10 sections, en dérivation pour le courant d'eau et en série pour le courant électrique. Le débit d'eau est 6^{l} par minute et l'échauffement maximum 50° . L'eau froide étant amenée dans la première couche de chaque bobine, le noyau reste froid. L'appareil atteint sa température de régime en 2 minutes et la garde indéfiniment.

PHYSIQUE. — *Sur les propriétés optiques de l'eau et sa constitution physique.*
Note de M. C. CHÉNEVEAU, présentée par M. E. Bouty.

Une hypothèse émise par Röntgen et développée par MM. J. Duclaux et A. Piccard, pour expliquer les variations de quelques propriétés physiques de l'eau avec la température, attribue à l'eau une constitution physique complexe : l'eau serait, en réalité, formée par l'association ou le mélange de deux substances différentes, dont l'une serait analogue à la glace; la quantité de glace irait en diminuant, à mesure que croîtrait la température.

J'ai cherché si cette hypothèse s'accordait avec les variations des propriétés optiques de l'eau ⁽¹⁾.

On peut admettre, d'après M. Piccard, qu'à 0° la proportion de glace dans l'eau serait de 29,1 pour 100, tandis qu'à 100° cette proportion serait réduite à 1 pour 100.

L'indice ordinaire de la glace étant très voisin de son indice extraordinaire, nous adopterons un indice moyen n de 1,3095 ⁽²⁾. D'autre part, à 0° , la densité de la glace égale 0,9176 (Leduc). Il en résulte que

⁽¹⁾ L'idée de cette recherche m'a été suggérée par M. Brillouin.

⁽²⁾ Calculé d'après la règle de Tutton, pour le système hexagonal, $\frac{2n_o + n_e}{3}$, dans laquelle $n_o = 1,3091$, $n_e = 1,3104$ (Pulfrich). Les données numériques utilisées dans cette Note sont extraites du *Recueil de Constantes de la Société française de Physique*.

le pouvoir réfringent spécifique est $\frac{n-1}{d} = r_n = 0,3373$ (Gladstone)

ou $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = r_n^2 = 0,2097$ (Lorentz).

L'eau, considérée à 0° et à 100°, a les constantes physiques suivantes :

θ .	D.	N.	R_n .	R_n^2 .
Λ 0°.....	0,99987	1,3341	0,3341	0,2063
Λ 100°.....	0,95838	1,3182	0,3320	0,2059

Calculons le pouvoir réfringent spécifique, x_n ou x_n^2 , de l'autre substance constituant, avec la glace, l'eau ordinaire, et que Sutherland appelle l'*hydrol*; on a (1) :

	x_n .	x_n^2 .
Λ 0°.....	0,3328	0,2049
Λ 100°.....	0,3319	0,2058

ce qui fait entre ces deux valeurs une différence de $-0,3$ pour 100 environ pour la loi de Gladstone et de $+0,4$ pour 100 pour la loi de Lorentz (2), écarts peu éloignés de la limite des erreurs expérimentales.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse ci-dessus énoncée d'après laquelle l'eau serait le mélange en proportion variable avec la température de deux substances de propriétés peu ou point variables avec cet élément. Cette hypothèse suffit à expliquer les variations des constantes optiques de l'eau avec la température.

Il y a d'ailleurs lieu de remarquer tout d'abord, bien qu'il s'agisse de la même matière, la différence assez notable (2 pour 100) entre les pouvoirs réfringents des deux substances solide et liquide.

Un autre point très important est que l'hypothèse précédente ne modifie pas les propriétés optiques des solutions aqueuses, même en admettant que, pour une température donnée, la proportion de glace diminue avec la quantité de sel dissous dans l'eau (M. J. Duclaux et M^{me} E. Wollmann). Si l'on suppose, par exemple, une solution aqueuse de sel, contenant P^g de

(1) Ces valeurs sont déduites des formules de Gladstone ou de Lorentz appliquées aux mélanges ou solutions

(i) $100 \times R_n$ ou $R_n^2 = p \times r_n$ ou $r_n^2 + (100 - p)x_n$ ou x_n^2

dans lesquelles p est le poids de glace pour 100^g d'eau.

(2) Alors que la loi de Newton $\left(\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}\right)$ donne une différence de 1,4 pour 100.

sel pour 100^g de solution, à la température θ pour laquelle la proportion de glace pour 100^g d'eau est p , la quantité de glace est $\frac{p(100-P)}{100}$, la quantité d'hydrol $(100-P) - \frac{p(100-P)}{100}$, et si R_n est le pouvoir réfringent spécifique de l'eau, on a

$$\frac{p(100-P)}{100} 0,2097 + \left[(100-P) - \frac{p(100-P)}{100} \right] 0,2054 = (100-P) R_n.$$

On obtient ainsi, pour quelques solutions aqueuses de KCl ($\theta = 15^\circ \text{C.}$) :

P.	$\frac{p(100-P)}{100}$ (glace)	R_n .
0.....	16,3	0,2061
5,49.....	15,4	0,2061
13,06.....	14,17	0,2061
24,26.....	12,34	0,2061

Ainsi, la valeur du pouvoir réfringent spécifique de l'eau dans la solution ne varie pas, bien que la quantité de glace varie avec la concentration. Ce résultat ne modifie donc pas la loi de Lorentz [formule (1) précédente] pour les solutions et mène, comme je l'ai déjà montré ⁽¹⁾, à une valeur moyenne de 0,1491 pour le pouvoir réfringent spécifique de KCl dissous, alors que ce pouvoir réfringent serait 0,1458 pour KCl non dissous. Il me paraît d'un grand intérêt de rechercher, par de nouvelles expériences, si cette différence de 2 pour 100 environ entre ces deux nombres est réelle.

PHYSIQUE. — *Sur un manoscope thermo-électrique de grande sensibilité.*

Note de M. GUÉRITOT, présentée par M. E. Bouty.

On peut, au moyen de soudures thermo-électriques, observer les plus légers déplacements de l'air contenu dans un tube réunissant deux réservoirs, si une petite partie de cet air a été préalablement chauffée.

Comme l'air se déplace pour la moindre différence de pression établie entre les réservoirs, on peut construire ainsi un appareil manométrique de grande sensibilité.

Le tube qui réunit les réservoirs est coudé en son milieu et disposé de telle façon que le coude soit son point le plus élevé. On chauffe réguliè-

(1) C. CHÉNEVEAU, *Les propriétés optiques des solutions*, 1913, p. 205.

ment l'air contenu dans le tube au voisinage du coude à l'aide d'un circuit parcouru par un courant. L'air chaud ne se répand pas dans le tube, mais reste au point le plus élevé, dans la partie coudée.

C'est dans l'axe du tube, de part et d'autre de la région chauffée, que sont disposées les deux soudures d'un couple thermo-électrique relié à un galvanomètre. Si l'air contenu dans le tube est immobile, les deux soudures, environnées d'air non chauffé, sont à la même température, et le galvanomètre n'accuse aucun courant. Mais si cet air se déplace, il entraîne le gaz chaud vers une des soudures, et il naît un courant thermo-électrique décelé par le galvanomètre.

L'expérience a montré que le manoscope ainsi construit donne des indications très régulières. Le galvanomètre revient bien au zéro, après chaque déplacement; ses indications changent de sens avec le sens du courant gazeux. De plus, *les indications du galvanomètre sont proportionnelles au volume du gaz déplacé.*

L'appareil permet d'apprécier un déplacement de gaz d'un *dixième de millimètre cube.*

La sensibilité de ce manoscope peut être accrue en multipliant le nombre des soudures. Enfin, il est possible d'obtenir une inscription graphique avec un galvanomètre inscripteur.

Ce manoscope convient surtout pour déceler de brusques déplacements de gaz produits par une très faible variation de la pression du gaz renfermé dans un réservoir. Il nous a permis de réaliser les expériences suivantes :

1° Le manoscope est relié d'une part à un réservoir rempli d'air et d'autre part à un tube ouvert dans l'atmosphère. Il indique les variations de la pression atmosphérique par le déplacement de l'air qui entre ou sort du réservoir à chaque variation de pression; il peut rendre visible ainsi une variation de pression d'un *millionième de millimètre de mercure*. Par exemple, il décele les variations de pression atmosphérique dues aux coups de vent, à l'ouverture d'une porte, au déplacement d'une personne dans le voisinage de l'appareil.

2° Grâce à l'absence complète d'inertie, il permet, relié à un *tube de Pitot*, de suivre les brusques variations de la vitesse du vent et d'observer des irrégularités qui seraient cachées par les oscillations d'un appareil présentant de l'inertie.

3° Enfin, grâce à sa grande sensibilité, ce manoscope, relié à un *thermomètre de Riess*, permet de mesurer l'énergie de très faibles décharges électriques. C'est ainsi qu'il peut mesurer l'énergie recueillie par un *résonateur de Hertz*, placé dans le thermomètre de Riess; le résonateur se trouve alors dans des conditions particulièrement avantageuses, parce qu'il est éloigné de toute pièce métallique pouvant troubler son fonctionnement.

PHYSIQUE. — *Sur un déplacement des lignes spectrales de certains métaux produit par la présence d'une autre vapeur métallique.* Note de M. **KEVIN BURNS**, présentée par M. Villard.

Dans mes déterminations sur le spectre de l'arc au fer (¹), j'ai mesuré quelques raies appartenant à d'autres métaux existant, comme impuretés, dans les électrodes en fer. Les mêmes raies ont été mesurées par d'autres observateurs en prenant comme source de lumière un arc entre électrodes de charbon contenant, en grande quantité, le métal à étudier ou un de ses sels. En comparant les nombres obtenus dans les deux séries de mesures, on trouve une différence systématique, bien supérieure aux erreurs d'observation : la présence d'une grande quantité de vapeur de fer a pour effet de déplacer légèrement les lignes des métaux contenus à l'état de traces dans les électrodes. Un effet analogue est produit par la vapeur lumineuse de mercure sur la raie rouge du cadmium, sans que le déplacement puisse être expliqué par un effet de pression. Voici le résumé des faits qui m'ont conduit à ces conclusions :

Baryum dans l'arc au fer. — En plaçant un peu de chlorure de baryum sur les électrodes de fer on obtient, pendant très longtemps, les principales raies du baryum au milieu du spectre du fer. Je pensais ainsi pouvoir prendre les raies du baryum comme étalons, et les mesurer par interférence. Il se trouve que, d'une mesure à une autre, les lignes du baryum ainsi obtenues montrent de légers déplacements. De plus, les longueurs d'onde obtenues dans ces conditions sont toujours plus petites d'environ 0,015 angström que celles trouvées par Schmitz (²), en mesurant le spectre produit par un arc au charbon contenant un sel de baryum. La même différence existe entre mes nombres et les déterminations interférentielles de Eversheim (³).

Manganèse dans l'arc au fer. — On trouve un écart en sens inverse en comparant les excellentes mesures de Kilby (⁴) sur le spectre du manganèse avec mes déterminations des raies de ce métal, qui apparaissent comme lignes d'impureté dans le spectre du fer. L'arc au fer donne toujours une longueur d'onde plus grande, avec un déplacement qui est, en moyenne, d'environ 0,006 angström, mais qui est beaucoup plus

(¹) Mesures faites au moyen d'un réseau : région 2373-5434 (*Zeitschrift für wiss. Phot.*, t. XII, 1913, p. 207); région 5434-8824 non encore publiée. Mesures interférentielles (*Comptes rendus*, 26 mai 1913, et *Journal de Physique*, juin 1913).

(²) *Zeitschrift für wiss. Phot.*, t. XI, p. 209.

(³) *Annalen der Physik*, 4^e série, t. XXX, p. 815.

(⁴) *Astrophysical Journal*, t. XXX, 1909, p. 243.

grand pour certaines raies. Le cas le plus net est celui du triplet 6013, 6016, 6021 : Mes mesures de ces lignes faites dans l'arc au fer, soit au moyen d'un réseau à Bonn, soit par interférence à Marseille, donnent une longueur d'onde qui est de 0,030 angström plus grande que les valeurs trouvées par Kilby dans l'arc au charbon contenant du manganèse. L'existence du déplacement ne peut faire aucun doute.

Cadmium dans l'arc au mercure. — Une lampe en quartz à vapeur de mercure dans le vide, du modèle imaginé par M. Tian ⁽¹⁾, contenait un amalgame à 7 pour 100 de cadmium. La raie rouge 6438 était émise avec une grande intensité; elle était moins fine que dans le tube de Michelson à vapeur de cadmium. En comparant la ligne émise par la lampe à amalgame avec celle que donne le tube de Michelson, j'ai trouvé que, dans le premier cas, la longueur d'onde était plus grande d'environ 0,012 angström. Ce déplacement ne peut être attribué à un effet de pression, car la pression de la vapeur de mercure dans la lampe n'atteignait probablement pas 1^{cm}, et le déplacement dû à une aussi faible pression est absolument insensible. On pourrait attribuer l'écart à la différence de conditions électriques des deux sources (arc à faible tension dans un cas, décharge à haute tension dans l'autre); cette explication n'est pas acceptable, car Eversheim a trouvé que l'arc au cadmium pur dans le vide donne la même longueur d'onde que le tube de Michelson. C'est donc bien la présence de la vapeur lumineuse de mercure qui produit l'effet observé.

En résumé : la présence d'une forte proportion de vapeur lumineuse (Fe, Hg) déplace les lignes de métaux contenus dans l'arc en faible proportion (Ba, Mn, Cd) par rapport aux positions qu'occupent ces raies lorsque le métal qui les produit est prédominant.

Il se peut que ce déplacement soit la conséquence de la présence de nombreuses particules dans l'état spécial où elles émettent de la lumière, et non des molécules ou atomes ordinaires.

J'indiquerai en terminant quelques conséquences possibles du phénomène que je viens de décrire.

On sait que certaines lignes de l'arc au fer montrent de petits déplacements selon la partie qui les émet. Goos, qui a étudié ce phénomène, a essayé de l'expliquer par des différences de pression à l'intérieur de l'arc. Il se peut que ces écarts se produisent, sans différences de pression, par des variations dans la proportion de vapeur de fer contenue dans les diverses parties de l'arc, ou même par des différences dans le nombre de particules lumineuses dans chaque unité de volume.

Le même effet peut intervenir pour une part dans les expériences sur le déplacement des raies par la pression, un accroissement de pression pouvant produire un accroissement de la densité des particules lumineuses.

(1) *Comptes rendus*, 7 avril 1913, et *Journal de Physique*, juin 1913.

Il peut aussi se produire dans l'atmosphère solaire, et contribuer à produire les écarts constatés entre les longueurs d'onde des lignes dans l'arc et dans le spectre solaire.

Enfin, l'existence de cet effet montre qu'il n'est pas prudent de prendre comme étalons des lignes d'impuretés, en leur attribuant les longueurs d'onde trouvées dans des mesures faites dans d'autres conditions.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La détente adiabatique des liquides.*

Note de M. L. GAY, présentée par M. Haller.

J'ai déterminé, expérimentalement, à l'aide de l'appareil décrit dans une Note précédente ⁽¹⁾, les coefficients de compressibilité adiabatique de divers liquides, soit à la température du laboratoire, soit à 0°.

Pour effectuer ces dernières déterminations, il suffit de placer l'appareil dans de la glace fondante. Après 1 heure et demie environ (quoique l'équilibre thermique ne soit pas atteint : le liquide du ballon a une température de quelques dixièmes de degré au-dessus de 0°), le déplacement du ménisque, dans le tube gradué, est d'une extrême lenteur et ne gêne en rien les déterminations.

Je me suis assuré, d'autre part, que le contact direct entre la glace et l'appareil n'apporte aucune perturbation dans les résultats.

J'ai, en effet, déterminé le coefficient de compressibilité adiabatique γ du bromure d'éthyle, d'abord en plaçant l'appareil dans un récipient de cuivre entouré lui-même de glace fondante (l'appareil était donc dans une atmosphère à 0°), puis en mettant directement l'appareil dans la glace. J'ai obtenu les résultats suivants :

1^{re} détermination : température du liquide 1°; $\gamma \times 10^6 = 75,3 \pm 1,8$ ⁽²⁾;

2^e détermination : température du liquide 0°,4; $\gamma \times 10^6 = 74,9 \pm 1$.

Du coefficient de compressibilité adiabatique expérimental γ , j'ai déduit, par le calcul, le coefficient de compressibilité isothermique β .

Voici les résultats obtenus :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1070.

⁽²⁾ L'unité choisie est l'atmosphère, les déterminations sont faites pour une détente de 2^{atm} environ à 1^{atm}.

Corps.	Température.	$\gamma \times 10^{-6}$.	$\beta \times 10^{-6}$.	Déterminations antérieures ⁽¹⁾ de $\beta \times 10^{-6}$.
$\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$	0,4	$74,9 \pm 1$	111,4	
»	23	$90,3 \pm 2$	135,1	
Isopentane	0,4	$135,2 \pm 3,5$	178,8	
»	23,3	$170,7 \pm 2,5$	224,7	
Cyclohexane ..	25	$84,1 \pm 2$	110,8	
CS^2	0,4	$50,3 \pm 1,3$	78,6	78 ⁽²⁾ ; 80 ⁽³⁾
»	23,5	$62,9 \pm 1,5$	97,7	
$\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^3$	0,5	$58,5 \pm 1,8$	77,8	77 ⁽⁴⁾
»	23,8	$69 \pm 1,8$	92,8	89,3 ⁽⁴⁾
CCl^4	0,4	$62 \pm 0,8$	90,2	
»	23,8	$75,6 \pm 2,2$	108,5	
CHCl^3	0,3	$59,2 \pm 1,8$	82,1	101 ⁽⁵⁾
»	23,8	$70,2 \pm 1$	103,2	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$..	0,2	$70 \pm 0,8$	84,4	
» ..	22,9	$85,2 \pm 1,3$	116,5	
» ..	13,3		103 (par interpol.)	104 ⁽⁶⁾

Conclusions. — La concordance entre les résultats d'autres auteurs et les valeurs de β , tirées de mes déterminations expérimentales de γ , est une vérification de l'exactitude de ma méthode.

C'est encore une confirmation expérimentale de la formule de Clapeyron généralisée

$$El = T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = \frac{T\alpha}{\beta},$$

α coefficient de dilatation cubique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Labilité chimique et absorption des rayons ultraviolets.*

Note de M. **VICTOR HEXRI**, présentée par M. Dastre.

J'ai étudié, en collaboration avec MM. Bielecki, Gompel, Inoye, Landau et Wurmser l'absorption des rayons ultraviolets par un grand

⁽¹⁾ Tirées des Tables de Landolt.

⁽²⁾ Colladon et Sturm.

⁽³⁾ Röntgen à 3°, 3.

⁽⁴⁾ Paggliono et Palazzo.

⁽⁵⁾ Grimaldi.

⁽⁶⁾ Amagat.

nombre de corps différents (*Comptes rendus*, 1912 et 1913; *Journal de Physique*, 1913; *Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, 1912 et 1913; *Physikalische Zeit.*, 1913; *C. R. Soc. de Biol.*, 1912 et 1913).

Cet ensemble de recherches m'a conduit à chercher si l'intensité avec laquelle un corps absorbe les rayons ultraviolets ne se trouve pas en rapport avec d'autres propriétés physiques et chimiques.

1. *Comparaison avec les propriétés magnéto-optiques.* — Si l'on compare le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets avec des propriétés physiques semblables, telles que le pouvoir réfringent moléculaire, le pouvoir rotatoire magnétique, la susceptibilité magnétique et la biréfringence magnétique, on trouve, dans un grand nombre de cas, un parallélisme entre ces diverses propriétés, qui sont toutes expliquées dans les théories modernes par des actions électromagnétiques sur les électrons des atomes.

Toutefois, il est important de signaler que le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets est une propriété qui présente des variations bien plus fortes que celles des autres propriétés optiques et magnétiques. Ainsi, par exemple pour $\lambda = 2500$, la constante d'absorption moléculaire ϵ n'est égale pour l'alcool méthylique qu'à 0,004 et tandis que pour l'anthracène elle est égale à 335000. L'étude de l'absorption permet de trouver des différences pour des cas dans lesquels les autres propriétés optiques et magnétiques font défaut.

2. *Comparaison avec la constitution chimique.* — L'étude des relations entre le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets et la constitution chimique a été faite depuis Hartley (1872) par un grand nombre d'auteurs. On trouve d'une façon générale que si l'on compare des corps appartenant à une même série chimique, le pouvoir d'absorption augmente au fur et à mesure que la molécule devient de plus en plus complexe; de plus, la substitution de certains groupements moléculaires à d'autres (par exemple NH_2 à OH) produit une exaltation de l'absorption. Enfin, très souvent, la structure stéréochimique de la molécule influe sur l'absorption des rayons ultraviolets (acides maléique et fumarique; citraconique, mésaconique et itaconique).

3. *Comparaison avec la labilité chimique.* — Il existe encore une autre relation entre le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets et une propriété chimique fondamentale que l'on pourrait désigner par le nom de

labilité chimique. Le fait que certains corps réagissent facilement, lorsqu'on les mélange avec d'autres corps, ou qu'ils se décomposent ou se polymérisent facilement, tandis que d'autres corps sont stables ou ne donnent lieu qu'à des réactions extrêmement lentes, constitue une propriété moléculaire particulière. On peut dire, avec M. Job, que dans le premier cas le corps contient un grand nombre de *molécules prédisposées* à la réaction, tandis que, dans le deuxième cas, le nombre de ces *molécules prédisposées* serait très faible.


Il y a donc lieu de parler pour chaque corps de la grandeur de sa *labilité chimique*; cette labilité se mesure par les *vitesse*s des diverses réactions chimiques auxquelles donne lieu le corps considéré.

Les théories modernes de la Chimie introduisent de plus en plus la notion d'électrons dans la représentation du mécanisme des actions chimiques. Il suffit de rappeler les expériences de Haber et Just (1911) sur l'émission d'électrons pendant la réaction entre les métaux alcalins et le phosgène; les études de J.-J. Thomson (1911) sur les rayons positifs; les relations entre l'effet photoélectrique des rayons ultraviolets, la fluorescence et l'absorption de ces rayons; le fait que les rayons α sont constitués par des molécules d'hélium chargées négativement; les études de Soddy (1913) d'après lesquelles à l'émission de rayons α correspond une baisse de la valence de deux unités et à l'émission de rayons β une augmentation de la valence du corps; tout cet ensemble converge vers la théorie électronique des réactions chimiques : *un corps qui réagit facilement contient des molécules qui peuvent libérer ou échanger facilement des électrons; les liaisons entre les atomes dans une molécule sont produites par des électrons*.


L'absorption des rayons ultraviolets étant une propriété électronique, on est amené à se demander si le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets n'est pas lié à la labilité chimique du corps.

Pour étudier cette question, on doit comparer entre eux des corps aussi semblables que possible, appartenant aux mêmes séries chimiques, les uns stables, les autres, au contraire, se décomposant facilement ou entrant facilement en réaction avec d'autres corps. Nous donnons, dans le Tableau suivant, quelques exemples qui doivent être comparés deux à deux; les valeurs des constantes d'absorption moléculaires ϵ ($\epsilon = \epsilon_0 \cdot 10^{-scd}$) se rapportent aux mêmes valeurs de λ .

Corps à labilité chimique faible.

1° Eau H ² O.....	0
2° Oxygène O ²	très faible
3° Acide malonique COOH — CH ² — COOH.....	19
4° Acide succinique COOH — CH ² — CH ² — COOH.....	14
5° Acide butyrique CH ³ .CH ² .CH ² .COOH.....	19
6° Acide tricarballoylique COOH.CH ² .CHCOOH.CH ² .COOH....	54
7° { Diacétyl CH ³ .CO.CO.CH ³	28
{ Acétonylacétone CH ³ .CO.CH ³ .CH ² .CO.CH ³	124
8° Atropine C ⁶ H ⁵ — CH — CO.OC ⁸ H ¹⁴ N.....	175
CH ² OH	
9° Phénanthrène 	540

Corps à labilité chimique grande.

1° Eau oxygénée H ² O ²	15
2° Ozone O ³	2733
3° Acide oxalique COOH — COOH.....	130
4° Acide maléique COOH — CH = CH — COOH.....	1940
5° Acide α-crotonique CH ³ — CH = CH — COOH.....	700
6° Acide aconitique COOH.CH = C.COCH ³ .COOH.....	8100
7° Acétylacétone CH ³ .CO.CH ³ .CO.CH ³	10800
8° Apotropine C ⁶ H ⁵ — CH — CO.OC ⁸ H ¹⁴ N.....	780
CH ²	
9° Anthracène 	8340

Il semble donc que l'on puisse énoncer la loi générale suivante :

Les corps dont les molécules sont labiles, c'est-à-dire qui réagissent facilement, absorbent fortement les rayons ultraviolets. Par conséquent, à côté des effets produits par les différents groupements chimiques et par la constitution moléculaire, la prédisposition des molécules à entrer en réaction provoque une exaltation très forte du pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermo-électricité des aciers.*

Note ⁽¹⁾ de M. **WITOLD BRONIEWSKI**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note précédente ⁽²⁾ nous avons pu déterminer, par l'enregistrement photographique, les points critiques du fer électrolytique.

J'ai cru utile d'entreprendre par la même méthode des recherches sur les propriétés thermo-électriques des aciers au carbone, vu que l'étude par points n'y avait donné que des résultats peu concluants (Harrison, 1902; Belloc, 1903; Picheux, 1909).

Les aciers provenaient des usines Holtzer et avaient la composition suivante ⁽³⁾ :

C.	Mn.	Si.	S.	Ph.
0,07	0,03	indosable	0,013	0,005
0,24	0,03	0,04	0,015	trace
0,44	0,08	0,05	0,016	trace
0,79	0,09	indosable	0,009	0,006
1,12	0,06	0,02	0,022	indosable

L'échauffement se faisait au four à résistance électrique soigneusement bouché avec des tampons d'amiante. Dans les mêmes conditions a été reprise, à titre de comparaison, l'étude du fer électrolytique.

Les courbes de la force thermo-électrique du fer et des aciers par rapport au cuivre, obtenues pendant l'échauffement, sont reproduites sur la figure suivante, décalées l'une sur l'autre de 1 millivolt.

Nous voyons que les trois points critiques des aciers (a_1 , a_2 , a_3) peuvent y être remarqués. Pour le fer électrolytique (E), les points a_2 et a_3 se manifestent aux environs de 730° et de 950° par un changement dans la direction de la courbe. Le dernier de ces points n'avait pas été aperçu dans l'étude précédente du fer électrolytique, les courbes de la force thermo-électrique par rapport au cuivre ne dépassant pas 950° et celles par rapport au platine ayant une sensibilité trop petite.

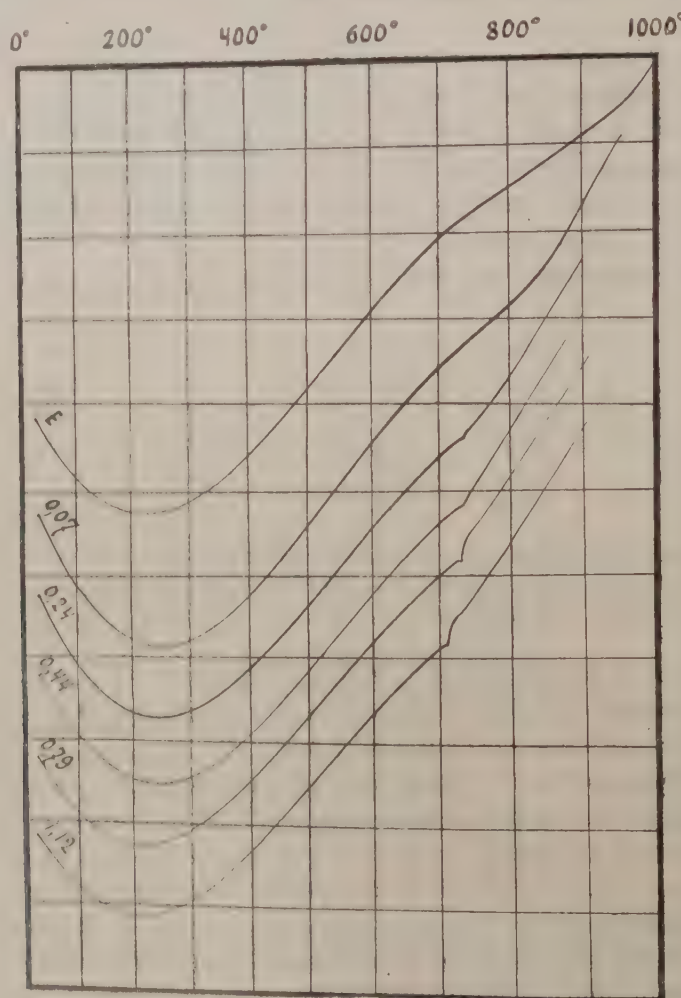
Dans l'acier extra-doux (0,07 pour 100 de carbone), le premier point critique, observé déjà par M. H. Le Chatelier (1886), conserve sa position

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 23 juin 1913.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 699.

⁽³⁾ Ces analyses, effectuées aux usines de Dion, ont été mises à ma disposition par M. Portevin.

aux environs de 730° , alors que le deuxième point descend vers 850° . Dans l'acier à 0,24 pour 100 de carbone, nous voyons apparaître la recalcence (a_1) sur l'emplacement du premier point critique (a_2), ce qui diffère



quelque peu des résultats obtenus par la méthode thermique. Le point a_3 apparaît faiblement au-dessous de 800° .

Dans les aciers plus riches en carbone (0,44, 0,79 et 1,12 pour 100 de carbone), les points critiques a_2 et a_3 sont confondus avec le point de recalcence, qui se manifeste très nettement par une discontinuité d'environ 140 microvolts sur la courbe de la force thermo-électrique. Cette disconti-

nuité est probablement la cause des courants électriques parasites observés par M. H. Le Chatelier (1904) et par M. Boudouard (1904) aux points critiques des aciers.

Le pouvoir thermo-électrique des aciers au carbone peut être représenté assez exactement entre 0° et 700° par une fonction parabolique.

Pour 100 de carbone.	Pouvoir thermo-électrique.
Fer électrolytique.....	$13,7 - 0,0780t + 0,000066t^2$
0,07.....	$18,1 - 0,0986t + 0,000090t^2$
0,24.....	$16,6 - 0,0906t + 0,000081t^2$
0,44.....	$14,8 - 0,0812t + 0,000072t^2$
0,79.....	$13,4 - 0,0798t + 0,000069t^2$
1,12.....	$12,2 - 0,0720t + 0,000063t^2$

La position du point neutre varie relativement peu avec la teneur en carbone et nous pouvons, en première approximation, représenter le pouvoir thermo-électrique du fer et des aciers au carbone par la formule

$$\frac{dE}{dt} = P_0(1 - 0,0057t + 0,000005t^2),$$

où P_0 est le pouvoir thermo-électrique à 0°.

Au-dessus du point a_2 la teneur en carbone influe peu sur le pouvoir thermo-électrique des aciers et nous pouvons le représenter par des formules communes,

$$\text{entre } a_2 \text{ et } a_3 \quad \frac{dE}{dt} = -5,9 - 0,0038(t - t_2) \text{ microvolts,}$$

$$\text{entre } a_3 \text{ et } 1000^\circ \quad \frac{dE}{dt} = -10,5 - 0,028(t - t_3) \text{ microvolts,}$$

où t_2 et t_3 sont les températures respectives des points critiques a_2 et a_3 .

Nous voyons donc que la force thermo-électrique peut donner des indications sur les points critiques des aciers avec autant ou même plus de précision que les autres méthodes employées jusqu'à présent dans ce but.

CHIMIE MINÉRALE. — *De l'action du gaz CO_2 sur les sulfures minéraux.*

Note de M. N.-D. COSTEAU, présentée par M. H. Le Chatelier.

On sait que le gaz CO_2 chauffé, à l'abri de l'air, à des températures élevées, se dissocie en oxyde de carbone et oxygène; en sorte que si, à cette température, un sulfure métallique se trouvait en présence du gaz carbonique, il pourrait subir une certaine transformation.

Il importe donc de savoir si le gaz CO^2 réagit sur les sulfures à des températures inférieures à celle de sa dissociation, et de connaître ce qui produit cette réaction.

Pour effectuer mes recherches, je me suis servi d'un four électrique à résistance, construit selon les indications données par M. Guntz ⁽¹⁾ avec quelques modifications, et gradué à l'aide d'une pince thermo-électrique.

Une certaine quantité de substance pesée dans une nacelle était introduite dans le four, qui communiquait par une de ses extrémités avec une trompe à mercure, par l'intermédiaire d'un tuyau de plomb mastiqué au golaz et qui, à l'autre extrémité, était mis en communication avec la source de gaz CO^2 , consistant dans un tube de verre qui contenait du carbonate de manganèse pur. Une fois le vide fait dans l'appareil, on réalisait un dégagement de gaz CO^2 en chauffant le carbonate de manganèse. On refaisait encore une fois le vide et on laissait échapper une nouvelle quantité de gaz CO^2 , qui était mesurée dans un appareil facile à manier, avant de l'introduire dans le four. On notait le niveau du mercure d'un manomètre mis en communication avec l'appareil (la variation du niveau du mercure, à la fin de l'opération, indiquant l'existence possible d'une réaction du gaz CO^2 sur le sulfure), et l'on chauffait ensuite le four à une température déterminée.

À la fin de l'opération, les gaz étaient pompés par la trompe et conduits dans un tube refroidi dans de la neige carbonique et de l'acétone, pour les gaz capables de se liquéfier, et ensuite analysés.

Avec les sulfures d'argent, de cuivre, de cadmium, de bismuth et d'antimoine, je n'ai obtenu que des résultats entièrement négatifs, le gaz CO^2 n'ayant aucune autre action que celle de remplacer le vide. À ce point de vue, on pourrait utiliser une atmosphère de gaz carbonique pour transformer certains sulfures amorphes en sulfures cristallisés, par voie de fusion.

Le gaz CO^2 se comporte tout à fait autrement, en ce qui concerne le sulfure de silicium. Ce sulfure a été préparé par l'action du gaz hydrogène sulfuré sur du silicium cristallisé, suivant les indications données par M. P. Sabatier ⁽²⁾. Ce sulfure, ainsi préparé, a fourni à l'analyse des chiffres sensiblement théoriques.

Le sulfure de silicium, chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique, se transforme en silice, avec formation de gaz oxyde de carbone et dépôt de soufre.

La quantité de gaz CO qui a pris naissance et la quantité de soufre déposée prouvent que la réaction a lieu d'après l'équation



(1) GUNTZ, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1902, p. 153.

(2) P. SABATIER, *Comptes rendus*, t. 90, 1880, p. 819, et *Thèse*.

Ainsi, en opérant à la température de 1100° , j'ai trouvé à la fin de l'expérience $\approx 121\text{ cm}^3$, 2 de gaz CO et $0^{\text{g}},170$ de soufre, dosé à l'état de sulfate de baryte. Cette quantité de soufre est sensiblement approchée de la quantité théorique, qui est $0^{\text{g}},174$ selon l'équation ci-dessus.

Le gaz CO^2 a une action très lente, et il semble qu'elle soit contrariée par une faible couche de silice qui se forme à la surface du sulfure et qui empêche la transformation du reste; car, si l'on prolonge le temps de chauffage, elle augmente.

Ayant opéré à des températures moins élevées, j'ai pu constater que la réaction a lieu même à 450° .

Dans aucune expérience, je n'ai trouvé la moindre trace de gaz sulfureux, ce qui prouve que le gaz CO^2 ne réagit pas sur le soufre à une température élevée. Ce résultat concorde, d'ailleurs, avec le fait que le gaz CO réagit sur le gaz sulfureux, en donnant du gaz CO^2 et un dépôt de soufre, comme l'a montré Berthelot ⁽¹⁾.

Je me propose d'examiner ce que donnerait la même réaction du gaz carbonique avec le sulfure de bore, puis d'étendre mes recherches aux sulfures solubles dans l'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la composition des mélanges gazeux résultant de l'action de l'eau sur les carbures d'uranium et de thorium.* Note de MM. P. LEBEAU et A. DAMIENS, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans son étude des carbures métalliques, Henri Moissan a montré que certains de ces composés donnaient sous l'action de l'eau des mélanges très complexes d'hydrocarbures. Les carbures des métaux du groupe cérique et du groupe yttrique, ainsi que ceux d'uranium et de thorium, fournissent en effet, outre des carbures d'hydrogène liquides et solides, des produits gazeux dans lesquels ce savant a reconnu et dosé: l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et l'acétylène. Dans les gaz provenant du carbure de thorium, il a, de plus, signalé la présence, à côté de l'éthylène, d'homologues supérieurs immédiatement absorbables par l'acide sulfurique concentré.

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. 96, 1883, p. 218; *Bull. Soc. chim.*, t. XI, 1883, p. 362.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de faire de nouvelles analyses de ces mélanges gazeux, en appliquant la méthode que nous avons décrite antérieurement ⁽¹⁾, afin de rechercher si, en dehors des carbures déjà trouvés, il existait d'autres termes appartenant aux mêmes séries. La présence de ces carbures supérieurs constituant une cause d'erreur importante dans les procédés d'analyse utilisés jusqu'ici, nos expériences devenaient indispensables pour établir la composition réelle de ces gaz complexes.

Pour recueillir les gaz résultant de l'action de l'eau, nous plaçons un poids connu du carbure dans un tube à essais d'un diamètre de 3^{cm} dont le bouchon en verre rodé porte une tubulure centrale surmontée d'un entonnoir à robinet et une tubulure latérale le mettant en communication avec un condenseur refroidi à -23° par du chlorure de méthyle. Ce condenseur, destiné à arrêter la vapeur d'eau et les carbures lourds, est relié lui-même à une trompe à mercure.

Le carbure d'uranium était préalablement pulvérisé sous le xylène, puis lavé à l'éther anhydre. L'éther était ensuite éliminé par un courant d'hydrogène sec. Le carbure de thorium pouvait être employé sous forme de petits fragments.

La décomposition du carbure d'uranium par l'eau est assez lente; sa durée varie selon que l'échantillon renferme plus ou moins de graphite, ce qui correspond à une division plus ou moins grande de la masse; elle se produit dans un délai qui peut aller de 5 à 25 jours et même plus. L'oxyde hydraté qui résulte de cette action de l'eau possède une couleur verte qu'il conserve après dessiccation dans le vide. Il fixe à froid l'oxygène avec dégagement de chaleur en se transformant en une poudre de couleur foncée. La quantité d'oxygène absorbée correspond à celle qui résulterait de la transformation d'un hydrate uraneux en hydrate d'oxyde U^3O^8 . En présence d'un excès d'eau, l'oxydation se fait plus lentement et le terme final est l'hydrate uranique. L'hydrate uraneux se dissout dans les acides en donnant des solutions vertes.

Pour le carbure de thorium, l'action de l'eau est terminée après 3 ou 4 jours. L'hydrate d'oxyde, après dessiccation, ne fixe pas l'oxygène. Malgré les lavages à l'alcool et à l'éther, il possède une légère teinte jaune sale due à des produits carbonés qu'il retient énergiquement. Sa composition est celle de l'hydrate $ThO^2, 2H^2O$.

Les résultats des analyses des produits gazeux sont consignés dans le Tableau ci-après :

(1) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Comptes rendus*, t. 156, p. 144, 325 et 557.

Numéro de l'échantillon.....	Carbure d'uranium.			Carbure de thorium.	
	1	1	2	3	3
Durée de la réaction.....	6 jours $\frac{1}{2}$	15 jours	23 jours	3 jours	3 jours $\frac{1}{2}$
Volume gazeux par gramme de carbure.....	35 ^{cm³} ,65	34 ^{cm³} ,97	32 ^{cm³} ,09	55 ^{cm³} ,30	56 ^{cm³} ,20
Hydrogène.....	49,70	49,53	28,91	59,77	59,46
Méthane.....	14,15	11,81	19,79	3,09	3,16
Éthane.....	23,43	24,89	22,68	10,66	10,72
Propane.....	2,97	2,51	5,55	1,66	1,36
Butane.....	0,90	0,62	4,73	0,83	0,86
Éthylène.....	2,18	2,34	1,36	2,71	2,85
Propylène et homologues.....	5,34	5,79	14,43	6,72	6,37
Carbures acétyléniques.....	1,33	2,51	2,55	15,16	15,22

L'échantillon n° 1 du carbure d'uranium contenait 1,47 pour 100 de graphite; l'échantillon n° 2, exempt de graphite, titrait 91,6 pour 100 d'uranium, la teneur en uranium du carbure pur étant 90,85.

Le carbure de thorium présentait la composition suivante : thorium 88,11 pour 100; carbone combiné 9,21 pour 100; graphite 3,09 pour 100, total 100,41. Le rapport du thorium au carbone combiné correspond bien à la formule C²Th.

De l'examen des résultats de nos analyses on peut tirer les conclusions suivantes :

Pour un même échantillon, l'action de l'eau a fourni dans deux essais différents des quantités comparables de mélanges gazeux de composition très voisines.

Les résultats sont au contraire différents pour un carbure d'uranium graphitique et un carbure d'uranium non graphitique. Il est à remarquer que, pour ce dernier, la réaction s'effectuant beaucoup plus lentement, il paraît en résulter une hydrogénation plus complète des hydrocarbures. Ce fait est établi par la diminution de l'hydrogène libre et par l'augmentation notable de la proportion de la plupart des carbures d'hydrogène et plus particulièrement celle du méthane, du propane, du butane et du propylène.

Enfin, ainsi que nous le supposions, l'application de notre méthode analytique nous a conduits à des résultats présentant une grande divergence avec ceux qui avaient été donnés antérieurement.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la préparation de l'oxycyanure de carbone.*

Note de MM. DANIEL BERTHELOT et HENRY GAUDECHON, présentée par M. E. Jungfleisch.

Quand on irradie, au moyen des rayons ultraviolets, un mélange d'oxyde de carbone et de cyanogène, ces deux gaz s'unissent pour former un composé nouveau, l'oxycyanure de carbone, CN.CO.CN (*Comptes rendus*, 9 juin 1913). Cette réaction est analogue à celles par lesquelles on obtient l'oxychlorure de carbone Cl.CO.Cl en partant du mélange de CO et Cl^2 ; la formaldéhyde H.CO.H , en partant de CO et H^2 ; la formamide H.CO.NH^2 , en partant de CO et NH^3 . Dans tous ces cas l'oxyde de carbone et le gaz qui lui est mélangé se combinent à volumes égaux, dans le rayonnement ultraviolet, pour former le produit d'addition.

Nous avons cherché à préparer l'oxycyanure de carbone par d'autres voies; nous y sommes arrivés par l'effluve électrique. Les réactions de l'effluve, qui est riche en rayons ultraviolets, sont souvent analogues à celles de la lampe à mercure; cependant, elles ne se confondent pas avec elles: ainsi l'effluve combine l'azote avec l'oxygène, l'hydrogène, le sulfure de carbone, la benzine et de nombreuses matières organiques (M. BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 362), tandis que les rayons ultraviolets nous ont donné des résultats négatifs dans tous ces cas; l'effluve condense, avec élimination d'oxygène, l'oxyde de carbone sur lequel le rayonnement de la lampe à mercure est sans action, etc.

Nous avons employé l'appareil à tubes concentriques sur cuve à mercure de M. Berthelot (*Traité pratique de l'analyse des gaz*, p. 129-130); l'effluve était produit par un courant alternatif à 50 périodes et un transformateur statique donnant à volonté 3000, 6000, 9000, ou 12000 volts.

En principe il vaut mieux, dans ces expériences, employer la tension la plus faible, car avec les tensions les plus fortes on voit parfois jaillir, entre les dépôts solides qui se forment sur les parois internes des tubes, de petites étincelles, formant pluie de feu, qui, en raison de leur haute température, produisent des effets autres que l'effluve.

La tension de 3000 volts s'est montrée insuffisante, car, au bout de 15 minutes, la contraction des gaz était encore faible; en revanche, la tension de 6000 volts convient bien et combine les gaz CO et C^2N^2 beaucoup plus rapidement que l'irradiation de la lampe à mercure, comme cela résulte des expériences suivantes.

Un mélange de 3^{cm^3} , 60 CO et 7^{cm^3} , 60 C^2N^2 étant efflué durant 13 minutes, il disparaît 0^{cm^3} , 90 CO et 0^{cm^3} , 90 C^2N^2 , et il se forme un dépôt jaune d'oxycyanure solide. L'action est encore plus rapide quand le rapport initial des gaz se rapproche de l'égalité; un mélange de 5^{cm^3} , 00 CO et 5^{cm^3} , 80 C^2N^2 , efflué durant 10 minutes, se contracte de 3^{cm^3} , 80 par disparition de volumes égaux de CO et C^2N^2 .

D'autres expériences avec des mélanges contenant CO en excès ont montré de même une disparition de volumes sensiblement égaux de CO et C^2N^2 (parfois il disparaît un léger excès de CO suivant une remarque déjà faite pour les rayons ultraviolets), mais il faut éviter de poursuivre l'expérience jusqu'à ce que le mélange soit trop appauvri en l'un des constituants. Ainsi lorsqu'on prolonge l'effluage jusqu'à disparition totale de l'oxyde de carbone, le cyanogène est attaqué à son tour et se condense avec dégagement d'azote libre. Le dépôt obtenu sur les parois est brun marron et notablement plus foncé que l'oxycyanure qui est jaune fauve. Le dépôt est partiellement soluble dans l'eau et totalement soluble dans les alcalis, ce qui exclut la présence du charbon qui est insoluble dans les alcalis. La mise en liberté d'azote ne s'explique donc pas par une simple décomposition en C^2 et N^2 , mais implique la formation de produits condensés C^mH^n (avec $m > n$).

L'oxycyanure de carbone tel qu'il résulte de l'action des rayons ultraviolets est, comme nous l'avons indiqué, à l'état de polymérisation; l'oxycyanure obtenu par l'effluve est à un stade de condensation encore plus avancé. Cela résulte notamment de la lenteur extrême de son hydrolyse selon le schéma



15^{mg} d'oxycyanure préparé par l'effluve, hydrolysés par SO^4H^2 dilué suivant la méthode décrite dans notre Note précédente, ont fourni, au bout de 4 heures (1 heure à 60° ; 2 heures à 80° ; 1 heure vers 100°), 1^{mg} , 2 HCN et 1^{mg} , 0 CO^2 . Ces quantités correspondent à peu près à 2^{vol} HCN pour 1^{vol} CO^2 , mais représentent à peine $\frac{1}{7}$ du produit, tandis qu'en 2 heures à 60° , on avait hydrolysé la totalité du produit fourni par les rayons ultraviolets.

Nous avons fait remarquer précédemment que l'oxycyanure prend naissance dans l'irradiation ultraviolette du mélange de CO et C^2N^2 à l'état de corps gazeux au-dessous de 100° (et vraisemblablement liquide à la température ordinaire), mais se polymérise presque aussitôt. Nous avons cherché si l'on pourrait l'obtenir par des procédés purement chimiques à un état non polymérisé.

A cet effet, nous avons essayé les doubles décompositions entre l'oxychlorure de carbone et les cyanures métalliques. Du cyanure d'argent ou du cyanure de mercure ont été placés, en longs tubes scellés, en présence de

gaz phosgène; une des extrémités des tubes était portée à des températures de 96°-97°; puis 140°-145°; puis 165°-170° pendant plusieurs heures; l'autre extrémité était refroidie. Il n'y a eu aucune condensation.

On a fait passer ensuite durant 7 heures un courant de gaz phosgène sur du cyanure d'argent chauffé vers 170° à l'abri de la lumière; le courant gazeux traversait ensuite un premier vase à condensation à température ordinaire, puis un second vase plongé dans un tube Dewar refroidi à - 23°. Le résultat a été négatif.

Nous avons cherché enfin si l'oxycyanure se formerait par l'action de la chaleur; des mélanges de CO et C²N² ont été chauffés en cloches courbes sur cuve à mercure (cloche de verre chauffée durant 1 heure vers 500°, cloche de quartz chauffée durant 4 heures vers 900°). Il ne s'est produit aucune variation de volume; et l'analyse du mélange a redonné exactement les gaz initiaux. L'oxycyanure ne prend donc pas naissance dans l'action de la chaleur sur le mélange d'oxyde de carbone et de cyanogène, mais uniquement dans celle de la lumière qui manifeste ici une spécificité bien nette.

CHIMIE TINCTORIALE. — *Sur les matières colorantes azoïques de la phénylisoxazolone*. Note de M. ANDRÉ MEYER, présentée par M. E. Jungfleisch.

Les dérivés azoïques de la phénylisoxazolone que j'ai fait connaître précédemment (¹), ne contenant aucun groupe salifiable, sont par suite inaptes à la teinture. Une étude de ces composés au point de vue de leurs affinités pour les fibres textiles devait présenter quelque intérêt. Les dérivés azoïques des pyrazolones, dont la constitution se rapproche de celle des azoïques de l'isoxazolone, sont en effet utilisés dans la technique, à cause de leurs remarquables qualités de solidité à la lumière: la *tartrazine* en est le représentant le plus anciennement connu.

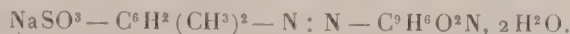
J'ai préparé quelques matières colorantes azoïques de la phénylisoxazolone afin de comparer leurs propriétés tinctoriales avec celles des colorants du pyrazol. Ce sont les suivantes:

I. COLORANTS ACIDES. — *Benzène-p-sulfonate de sodium-azophénylisoxazolone*, NaSO³ — C⁶H⁴ — N : N — C⁹H⁶O²N, 2 H²O. — Obtenu à l'aide de

(¹) ANDRÉ MEYER, *Comptes rendus*, t. 152, p. 610.

l'acide diazosulfanilique, ce sel de sodium constitue de belles paillettes brillantes, jaune d'or. En bain acétique, ce colorant teint la soie en belles nuances jaune d'or. Avec la laine, avec addition de bisulfate alcalin, il fournit des teintures d'un ton très uni.

— *m*-xylène-*o*-sulfonate de sodium-azophénylisoxazolone,



Séché à l'air, ce composé est formé par une poudre cristalline orangée, assez soluble dans l'eau. En bain acide, il teint la laine et la soie en belles nuances jaune orangé foncé.

— *α*-naphthalène-*α*-sulfonate de sodium-azophénylisoxazolone,



Il dérive de l'acide naphthionique. Il se présente en petits cristaux ou en paillettes brillantes, brun orangé foncé, et teint la laine et la soie en rouge marron.

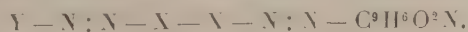
— *β*-naphthalène-disulfonate de sodium-(2.6.8)-azophénylisoxazolone,



Préparé avec l'acide amido G, il constitue de fins cristaux orangés teignant la soie et la laine en belles nuances jaune orangé.

II. COLORANTS SUBSTANTIFS. — A l'aide de la benzidine et de ses dérivés, j'ai obtenu quelques colorants substantifs de la phénylisoxazolone. Le dérivé tétrazoïque de la base est combiné, en milieu alcalin ou acétique, avec 1^{mol} de phénylisoxazolone; au bout de quelques heures, on ajoute, au produit rouge intermédiaire résultant, 1^{mol} d'une amine ou d'un phénol sulfonique, dans les conditions convenables pour la condensation. Il se produit un virage de la couleur et, après un chauffage modéré, on précipite le colorant par addition de sel.

La formule générale de ces composés est la suivante, X désignant un noyau benzénique et Y un reste d'amine ou de phénol :



— *Diphényle-disazo-phénylisoxazolone-naphthionate de sodium*



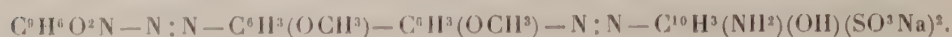
Ce colorant rouge foncé vire au bleu sous l'influence des acides, comme le rouge Congo. Il teint directement le coton en rouge écarlate.

-- *Ditolyldisazo-phénylisoaxazolone-aminonaphtoldisulfonate de sodium* (1.8.3.6)



Il dérive de l'ortho-tolidine et de l'acide H (combiné en milieu acide). C'est une poudre violet rougeâtre, virant au bleu violet sous l'action de SO^4H^2 . Ses teintures sont d'un beau violet foncé.

-- *Diméthoxydiphényle-disazo-phénylisoaxazolone-aminonaphtoldisulfonate de sodium* (8.1.3.5)



On l'obtient à partir de la dianisidine tétrazotée et combinée avec la phénylisoaxazolone et l'acide K (en milieu acide). Il teint en violet les fibres textiles.

Diphényle-disazo-phénylisoaxazolone-salicylate de sodium. - Constitué par une poudre brun foncé peu soluble, il teint le coton en orangé clair.

III. ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES COLORANTS ISOXAZOLONIQUES. — Ces colorants possèdent des nuances peu différentes de celles des dérivés correspondants du pyrazol. Ils s'en distinguent nettement par une bien moindre résistance à l'action de la lumière.

J'ai effectué des essais comparatifs avec des colorants du pyrazol de constitution bien connue (*tartrazine*, *flavazine* L, *jaunes xylènes lumières*, *jaune dianile* R, *jaune normal* 3GL, *jaune solide de Guinée* R, *orangés pyrazol* (1)).

Des tissus teints dans des conditions identiques, avec les colorants des deux séries, ont été exposés à la lumière, sous verre. Au bout d'un mois, les colorants du pyrazol n'avaient subi qu'une modification à peine sensible, ceux de l'isoaxazolone étaient notablement dégradés. Les teintures directes sur coton montraient déjà une importante altération au bout de 15 jours. Les colorants acides sur soie résistent mieux, mais leur solidité est bien inférieure à celle des mêmes dérivés sur laine.

(1) G. SCHULTZ, *Farbstofftabellen*, 5^e éd., 1911, p. 12-16. — G. COHN, *Die Pyrazol-farbstoffe*, Stuttgart, 1910.

Les mêmes échantillons ont été soumis à l'action des radiations ultraviolettes produites par une lampe à mercure Westinghouse-Cooper Hewitt, placée à environ 30^{cm} de distance. Une partie du tissu, protégée par un écran, servait de témoin; une autre partie, recouverte d'une lame de verre, recevait uniquement l'ultraviolet moyen; la partie médiane seule était exposée à l'irradiation totale.

Les colorants acides isoxazoniques sur laine ont manifesté la résistance la meilleure : au bout de 20 jours, l'attaque était à peine perceptible. Avec la soie, l'action décolorante devient visible dès le troisième jour (exposition directe) et vers le douzième pour la portion placée sous verre. Les couleurs directes se décolorent dès le second jour. Les colorants pyrazoniques ne sont pas altérés, même en prolongeant l'expérience pendant un mois.

Il y a ainsi une grande différence d'action entre l'ultraviolet total et l'ultraviolet moyen. L'influence des rayons ultraviolets moyens n'est cependant pas comparable à celle de la lumière naturelle.

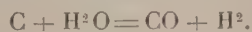
Le remplacement, dans ces azoïques, du groupe iminé par l'oxygène, dans le noyau hétérocyclique, provoque ainsi une diminution de la résistance aux influences photochimiques. Ce résultat est en accord avec la stabilité respective des deux noyaux vis-à-vis des agents chimiques.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la composition du gaz d'eau.*

Note de M. LÉO VIGNON, présentée par M. A. Carnot.

La vapeur d'eau agissant au rouge sur le carbone donne un gaz combustible (Fontana, 1780). Cette réaction a été l'objet de plusieurs Communications à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, t. VI, 1838, p. 178, 180, 207) et de publications dans les *Annales de Chimie et de Physique* (t. XXXVIII, 1853, p. 356; t. II, 1857, p. 322; 3^e série, t. V, p. 239).

Le gaz d'eau se forme essentiellement par la réaction



Il est composé d'oxyde de carbone et d'hydrogène à volumes à peu près égaux; accessoirement il contient de l'anhydride carbonique.

J'ai constaté que le gaz d'eau renfermait *toujours*, en outre, une petite proportion de méthane (fait déjà mentionné par Clément et Désormes et par Langlois). D'autre part, M. Armand Gautier (*Comptes rendus*, 1910, p. 1383 et 1564) a montré que l'hydrogène réagissait sur l'oxyde de carbone, de 400° à 1200°, pour former de très petites quantités de méthane.

Les expériences que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie ont pour but de préciser l'origine du méthane dans le gaz d'eau et d'étudier les conditions de sa formation.

Expériences. — J'ai préparé d'abord du gaz d'eau en faisant agir de la vapeur d'eau sur deux échantillons de coke de gaz A et B, et sur un échantillon de charbon de sucre C; j'ai déterminé les cendres de ces trois échantillons et j'ai dosé la chaux contenue dans ces cendres.

	Cendres.	Chaux (soluble dans les acides).
Coke de gaz A.....	10,60 pour 100 de coke	7,33 pour 100 des cendres
Id. B.....	8,70 »	8,47 »
Charbon de sucre C...	1,22 »	0,80 »

Avec les cokes A et B j'ai obtenu des gaz d'eau contenant en moyenne (CO et CO² déduits) :

	Pour 100.
Hydrogène.....	96,55
Méthane.....	3,45

Dans les mêmes conditions le charbon de sucre a donné :

	Pour 100.
Hydrogène, plus de.....	98
Méthane, moins de.....	2

M. Armand Gautier avait obtenu, par réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone (CO et CO² déduits) (*Comptes rendus*, 1910, p. 1564) :

	A 400°.	A 1300°.
Hydrogène.....	99,80	98,65
Méthane.....	0,20	1,35

En préparant du gaz d'eau avec du carbone très pauvre en chaux, j'ai obtenu, en somme, un gaz d'eau contenant moins de méthane que celui qui est formé avec le coke de gaz; les proportions de méthane de ce gaz se rapprochent de celles qui ont été trouvées par Armand Gautier. J'ai été conduit, par suite, à examiner l'influence de la chaux sur la composition du gaz d'eau.

Gaz d'eau formé en présence de chaux. — Les résultats qui précèdent doivent être reliés à ceux que j'ai obtenus en étudiant la décomposition de la vapeur d'eau par le carbone en présence de la chaux (*Comptes rendus*, 27 mars 1911). Dans ces conditions, on obtient d'importantes proportions de méthane qui se forme aux dépens de l'oxyde de carbone.

Ces expériences avaient été faites à des températures comprises entre 600° et 800°, au-dessous du point de décomposition du carbonate de calcium; à ces températures le gaz d'eau se forme, mais plus lentement qu'aux températures plus élevées; il contient, en outre, beaucoup de CO².

Dans les expériences que je communique aujourd'hui, j'ai opéré au-

dessus du point de décomposition du carbonate de calcium, c'est-à-dire à la température normale de formation du gaz d'eau.

Première série : Coke avec 10 pour 100 CaO. — La vapeur d'eau passant, en léger excès, sur un mélange de 100^{es} coke et 10^{es} CaO, vers 1000°, a donné un mélange gazeux renfermant en moyenne (CO et CO² déduits) :

	Pour 100.
Hydrogène	88
Méthane	12

Deuxième série : Coke avec 15 pour 100 CaO (100^{es} coke, 15^{es} CaO vers 1000°). — Les gaz obtenus renferment en moyenne (CO et CO² déduits) :

	Pour 100.
Hydrogène	81
Méthane	19

Troisième série : Coke avec 50 pour 100 CaO (100^{es} coke, 50^{es} CaO). — Composition moyenne des gaz obtenus (CO et CO² déduits) :

	Pour 100.
Hydrogène	77
Méthane	23

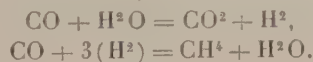
Pour éclaircir le mécanisme de la formation du méthane, j'ai fait agir sur CaO, vers 1000°, les éléments composants du gaz d'eau en présence de vapeur d'eau.

Réactions de CO, CO², H², CH⁴, humides, purs ou mélangés, sur CaO vers 1000° :

1° *L'oxyde de carbone pur, humide, après réaction sur CaO, a donné (CO² déduit) :*

	Pour 100.
Oxyde de carbone	10,3
Méthane	11,1
Hydrogène	78,6

Il s'est donc produit au contact de CaO :



2° *Gaz d'eau (CO + H²) passant humide sur CaO à 1000° :*

	Pour 100.
Oxyde de carbone	10,4
Méthane	10,3
Hydrogène	79,3

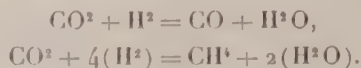
3° *Un mélange de CO, CO², CH⁴, H² humides :*

	Avant passage.	Après passage sur CaO. absorbé avant analyse
Acide carbonique	4,5	5,8
Oxyde de carbone	8,1	12,6
Méthane	10,1	79,6
Hydrogène	77,3	

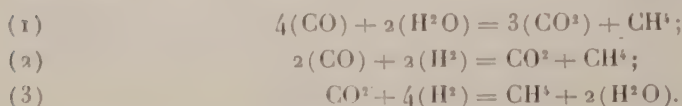
4° *Un mélange de CO² et H² humides :*

	Avant passage.	Après passage sur Ca O.
Acide carbonique.....	26	absorbé avant analyse.
Oxyde de carbone.....	0	10,1
Méthane.....	0	12,2
Hydrogène.....	74	77,7

On déduit de là l'existence des réactions



Conclusions. — L'origine du méthane dans le gaz d'eau provient des réactions



La réaction (2) s'effectue directement, en très petites proportions, ainsi que l'a montré M. Armand Gautier.

Dans la préparation du gaz d'eau obtenu avec le coke, la chaux du coke intervient et la quantité de méthane produite augmente dans de grandes proportions.

Au-dessous de 800°, la formation de CO²Ca est certainement un facteur important de la production de CH⁴. Au-dessus de la température de décomposition de CO²Ca, c'est-à-dire au-dessus de 900°, Ca O agit comme catalyseur, en favorisant les réactions (1), (2) et (3).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence des bromites.* Note de M. J. CLARENS, transmise par M. Paul Sabatier.

D'une solution d'*hypobromite* récemment préparée par dissolution lente de vapeurs de brome dans une solution de potasse ou de soude, on fait deux parts; l'une est traitée par un excès de *sel ammoniacal*, l'autre est préalablement portée aux environs de 80° pendant quelques minutes, puis traitée à son tour par un excès de *sel ammoniacal*.

Les deux solutions ainsi obtenues ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis de l'*acide arsénieux* en solution alcaline et à froid : tandis que la première est sensiblement sans action sur ce réactif, on constate que la seconde a conservé vis-à-vis de l'*acide arsénieux*, dans les conditions pré-

cisées plus haut, un pouvoir oxydant qui peut atteindre le $\frac{1}{10}$ du pouvoir oxydant de la solution initiale d'hypobromite.

Il subsiste donc dans la deuxième liqueur un composé qui n'est pas l'hypobromite, puisqu'il ne réagit pas sur le sel ammoniacal, qui n'est pas non plus du bromate puisqu'il réagit à froid sur l'acide arsénieux en milieu alcalin, et qui provient évidemment de la transformation de l'hypobromite sous l'influence de l'élévation de température qu'on lui a fait subir : très vraisemblablement ce composé est un *bromite*.

Pour la détermination de sa formule, j'ai suivi le mode opératoire suivant :

Je pars, naturellement, d'un hypobromite renfermant une quantité notable du corps en question; je prélève un échantillon de 30^{cm³} ou 40^{cm³} que je traite par un léger excès d'un sel ammoniacal ou d'urée. Je détruis ainsi l'hypobromite. Le liquide obtenu est additionné alors de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'un précipité brun permanent, ce qui ne se produit que lorsque tout le bromure de la solution a été précipité à l'état de bromure d'argent jaune (*Journal of Am. Soc.*, t. XXXI, 1909, p. 5). Je filtre alors : la solution ne renferme plus que le bromate et le composé étudié, bromite probable.

De cette solution, je prélève trois échantillons de même volume.

Je détermine le pouvoir oxydant de l'un vis-à-vis de l'acide arsénieux en milieu alcalin et à froid : j'ai ainsi la quantité d'oxygène cédée par le bromite (?) qu'il renfermait.

Sur le second, je détermine le pouvoir oxydant de la somme *bromate + bromite* (?) en mesurant le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'acide arsénieux, à chaud et en milieu fortement acide. La comparaison des deux résultats ci-dessus donne la part qui revient au bromate et celle qui revient au bromite (?) dans le pouvoir oxydant total.

Sur ce troisième échantillon évaporé au bain-marie, puis calciné pour transformer bromite (?) et bromate en bromure, je dose le brome par la méthode de Volhard. De la quantité d'oxygène cédée par le bromate je puis déduire la quantité de brome attribuable à ce bromate. Par différence j'ai la quantité de brome due au bromite (?).

J'ai vérifié par plusieurs déterminations toutes concordantes que cette quantité de brome est à la quantité d'oxygène cédée par le bromate, déterminée sur l'échantillon I, comme 80 est à 32. La formule du composé étudié est donc bien BrO^2M : c'est bien un bromite.

La méthode de dosage à employer dans le cas de mélanges : *hypobromite-bromite-bromate*, résulte de tout ce qui précède :

Sur un premier échantillon on déterminera, à l'aide d'une solution titrée d'*arsénite de sodium*, la somme hypobromite + bromite.

Sur un deuxième échantillon préalablement traité par un excès de sel ammoniacal

ou d'urée, la mesure du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'arsénite de sodium à froid donnera le terme bromite.

Enfin sur un troisième échantillon, on déterminera la somme hypobromite + bromite + bromate par la détermination du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'acide arsénieux, à chaud, et en milieu fortement acide.

La comparaison des trois résultats ainsi obtenus donne facilement chacun des termes : hypobromite, bromite et bromate.

Dans l'application de cette méthode de dosage, quelques précautions sont, cependant, nécessaires pour arriver à des résultats absolument corrects. Dans une discussion dont les détails et les conclusions sont publiés ailleurs (*Thèse de doctorat*, Toulouse, 1913), j'ai étudié successivement les diverses causes possibles de perturbations. J'ai ainsi montré que, dans les conditions habituelles, on pouvait considérer comme négligeable l'action des bromites sur les sels ammoniacaux; j'ai donné un procédé très simple permettant d'évaluer la quantité d'hypobromite subsistant dans les mélanges après l'action du sel ammoniacal; j'ai déterminé dans quelles conditions de dilution des solutions ammoniacales employées, on devait se placer, pour que l'addition de ces solutions ne détermine pas une élévation de température suffisante pour amener la transformation d'une partie de l'hypobromite en bromite, faussant ainsi la composition du liquide à titrer.

La parfaite régularité des résultats obtenus par l'application de ce mode opératoire, ainsi réglementé, dans l'étude de l'évolution de nombreuses solutions d'hypobromites, m'a surabondamment démontré sa correction.

BOTANIQUE. — *Sur un hybride de greffe entre Pêcher et Amandier*. Note de MM. L. DANIEL et J. DELPON, présentée par M. Gaston Bonnier.

Il y a quelques années, en 1905, à Mas-Grenier (Tarn-et-Garonne), un Amandier vigoureux fut recépé à une petite distance du collet. Il fournit un certain nombre de pousses de remplacement qui furent écussonnées en août, à œil dormant, avec des bourgeons provenant d'un Pêcher à fruits jaunes, habituellement cultivé dans le pays et n'ayant jusqu'alors manifesté aucune variation. Au printemps suivant, tous les écussons se développèrent vigoureusement, et à l'automne, ils portaient déjà quelques bourgeons à fruits. L'année d'après, ceux-ci fleurirent à l'époque normale et donnèrent des pêches à chair jaune, absolument identiques à celles de la variété choisie comme greffon.

La troisième année de greffe, tous les écussons commencèrent à se modifier d'une façon singulière. Les fleurs, semblables à celles du Pêcher, fournirent des fruits plus ou moins intermédiaires entre ceux du Pêcher et de

l'Amandier. Leur chair était assez mince, molle, tendre et colorée comme celle de la pêche, mais de qualité très médiocre. Les noyaux étaient, à des degrés divers, intermédiaires comme taille, forme, nature des sculptures, entre les noyaux normaux du Pêcher et de l'Amandier.

Fait théoriquement intéressant, les pousses hybrides de greffe ne portaient pas du bourrelet même, comme cela se produit le plus souvent pour ces formations (*Cytisus Adami*, *Cratægomespilus Dardari*, *Pyrocydonia Danieli*). Le greffon n'en présentait qu'à des distances du bourrelet supérieures à 30^{cm}. Vers le milieu de la charpente, se trouvaient isolément des pousses pures de Pêcher et d'Amandier. On rencontrait aussi, çà et là, sur la charpente du greffon, des pousses fructifères de trois sortes : Amandier pur, Pêcher pur, et des pousses intermédiaires entre les deux espèces. Quelquefois un même rameau portait à la fois des feuilles de Pêcher et des feuilles d'Amandier. Le port des greffons différait à la fois de celui du Pêcher et de celui de l'Amandier; les tiges étaient plus érigées, plus régulières et formaient une tête presque hémisphérique. Les années suivantes, ces phénomènes se reproduisirent et la variation était fixée. Mais le propriétaire de cet arbre singulier, ne lui trouvant aucun intérêt pratique, l'a sacrifié.

Deux noyaux provenant du greffon ont germé et donné deux jeunes arbres, dont l'un est vigoureux et l'autre chétif. Aucun d'eux n'a encore fleuri. D'après leurs feuilles, on constate qu'ils offrent à la fois quelques ressemblances avec le Pêcher et l'Amandier. Les stipules du premier sont grandes et tombent tardivement comme dans le Pêcher, mais les dents de la feuille sont grandes et régulières comme dans l'Amandier. De nombreux nectaires foliaires sont disposés comme dans le Pêcher, et il en est de même de la nervation. La structure anatomique du pétiole et du limbe rappelle celle de l'Amandier. Les stipules du second sont caduques et petites comme dans l'Amandier, mais la disposition des nectaires et des dents de la feuille rappelle celle du Pêcher; la nervation est plus serrée comme dans l'Amandier. La structure anatomique du pétiole et du limbe est voisine de celle du Pêcher.

Les caractères de l'hybride de greffe ci-dessus décrit, avec ses feuilles, ses fruits et ses noyaux intermédiaires entre le sujet et le greffon, offrent beaucoup de rapports avec ceux de l'*Amygdalus communis persicoides* Ser. des horticulteurs qui est considéré comme un hybride sexuel, mais dont l'origine est inconnue en réalité. D'après les résultats signalés ici, on peut plus rationnellement supposer qu'il s'agit d'un hybride de greffe multiple

sans état civil. Sa formation, à une assez grande distance du bourrelet, montre que l'hybridation par greffe peut s'effectuer sur le greffon à une distance variable des tissus de soudure et ce fait confirme, à ce point de vue, les phénomènes signalés, par l'un de nous, dans les Aubergines et Piments greffés sur Tomates et dans les Vignes greffées. Il rappelle aussi le cas des pousses d'Amandier pur signalées par des horticulteurs sur des Pêchers greffés sur Amandier, il y a quelques années; mais dans notre hybride de greffe, la réaction a été beaucoup plus complète, puisque non seulement coexistent sur le greffon des pousses pures du sujet et du greffon, mais encore des organes nettement intermédiaires à des degrés divers (feuilles, fruits et noyaux) entre les deux associés; en un mot, il réalise une mosaïque de caractères pœcilodynames quand ceux qu'on a signalés, jusqu'ici dans le Pêcher, représentent une mosaïque de caractères dichodynames.

BOTANIQUE. — *Le genre Baseonema à Madagascar.* Note de M. P. CHOUX, présentée par M. Gaston Bonnier.

Le genre *Baseonema* a été créé en 1896 par MM. Schlechter et Rendle⁽¹⁾ pour une Asclépiadée de la tribu des Périplocées (le *Baseonema Gregorii*, de l'Afrique orientale), qui se distinguerait de toutes les autres Périplocées connues : 1° par l'absence de couronne; 2° par ses filets staminaux dilatés à la base puis filiformes; 3° par la présence de petits lobules adhérents à la corolle et alternes avec les étamines. Depuis lors, d'ailleurs, aucune autre espèce n'a été signalée.

Or, au cours d'une étude que nous poursuivons actuellement sur les Asclépiadacées de Madagascar avec des matériaux recueillis par M. Perrier de la Bathie et que M. le professeur Jumelle a bien voulu nous confier, nous avons trouvé trois plantes qui appartiendraient également à ce genre *Baseonema* tel qu'il a été établi par MM. Schlechter et Rendle.

Ces trois Périplocées ne présentent, en effet, aucune trace de couronne, et montrent nettement, entre les étamines, de petits lobules quadrangulaires; quant aux formations que MM. Schlechter et Rendle considèrent comme la dilatation basilaire des filets staminaux, elles existent bien dans nos trois

(1) R. SCHLECHTER et A.-B. RENDLE, *New African Asclepiads* (*The Journal of Bot.*, t. XXXIV, 1896, p. 97, Tab. 356).

espèces, mais nous ne serions pas tout à fait de l'avis de ces auteurs en ce qui concerne leur interprétation, du moins d'après ce que nous avons pu constater dans nos échantillons. Si, en effet, sur des spécimens desséchés, on peut croire que la partie charnue qui se trouve à la base de la corolle appartient aux filets staminaux, sur des exemplaires conservés dans le formol, comme nous en avons eus pour deux de ces espèces, il nous semble bien que cette partie charnue appartient en réalité à la corolle; et c'est sur la face interne de cette sorte d'anneau qui entoure l'ovaire que prennent naissance les filets staminaux grêles; quant aux lobules interstaminaux, ils sont à la partie supérieure de cet anneau auquel ils adhèrent par leur base. C'est bien d'ailleurs ce qui paraît avoir lieu dans le *Baseonema Gregorii* d'après la figure donnée par MM. Schlechter et Rendle.

Nos trois *Baseonema* ont été récoltés l'un en 1911 dans les bois secs du mont Vatovavy vers 400^m d'altitude, les deux autres en 1912 dans les bois de l'Anolamazotra vers 800^m.

Ce sont des lianes grêles dont les deux dernières renferment, en outre, un *latex* poisseux. L'appareil foliaire permet de les distinguer facilement : les feuilles sont en effet ovales ou obovales avec un sommet tantôt aigu, tantôt obtus, tronqué ou minuscule-ment émarginé dans le *Baseonema multiflorum*, ovales ou ovales-lancéolées, mais à sommet acuminé dans le *Baseonema acuminatum* et linéaires dans le *Baseonema lineare*.

Les inflorescences offrent quelque ressemblance avec celles du *Baseonema Gregorii*. Ce sont en effet des cymes bipares ou tripares assez allongées, pauciflores dans le *B. acuminatum* et surtout le *B. lineare*, mais renfermant au contraire un assez grand nombre de fleurs dans le *B. multiflorum*.

Le calice est toujours de petite taille et muni de cinq glandes volumineuses rappelant celles des *Camptocarpus* ou des *Symphytonema*.

La corolle, dont nous avons déjà signalé les particularités, est à pétales peu soudés à la base et de dimensions à peu près égales dans le *B. acuminatum* et dans le *B. lineare* (4^{mm}, 5), mais beaucoup plus petits dans le *B. multiflorum* (2^{mm}, 7).

Les étamines sont entièrement glabres et les anthères sont surmontées d'un appendice triangulaire. Les translateurs sont toujours de petite taille et offrent la forme d'une bouteille.

Nous ne connaissons pas les fruits.

Nos trois espèces, dont une a été communiquée par nous à M. Schlechter qui a confirmé notre détermination, sont d'ailleurs bien distinctes du *Baseonema Gregorii*. Elles ne peuvent non plus être confondues avec une autre plante que nous croyons aussi devoir faire rentrer dans le même genre *Baseonema*; il s'agit de la *Périplocée* pour laquelle MM. Costantin

et Gallaud ⁽¹⁾ ont cru devoir, dans leur *Revision des Asclépiadacées de Madagascar*, créer le nom générique de *Baroniella* en la nommant *Baroniella camptocarpoides*. Nous avons pu, en effet, examiner dans l'herbier du Muséum de Paris les fleurs de ce *Baroniella* et nous avons constaté que, contrairement à ce que pensaient MM. Costantin et Gallaud, il n'y a pas de couronne à proprement parler, mais un anneau charnu à la base de la corolle, portant comme toujours de petits lobules interstaminaux et offrant par conséquent la structure typique du genre *Baseonema*. MM. Costantin et Gallaud avaient eu raison, en somme, d'admettre un genre nouveau, mais ils ignoraient que ce genre avait déjà été créé quelques années auparavant par M. Schlechter pour une plante de l'Afrique orientale.

On connaît donc dès lors à Madagascar quatre espèces de *Baseonema*: *Baseonema multiflorum*, *Baseonema acuminatum*, *Baseonema lineare* et *Baseonema* (*Baroniella*) *camptocarpoides*.

Il est intéressant de retrouver à Madagascar, et même assez largement représenté, un genre dont la seule espèce antérieurement connue appartenait à l'Est-Africain anglais.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La pression de l'air dans les lacunes des plantes aquatiques*. Note de M. H. DEVAUX, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait que toutes les phanérogames aquatiques possèdent des espaces intercellulaires remplis d'air à l'état gazeux et que l'atmosphère interne ainsi confinée ne peut se renouveler dans l'eau qui l'environne que par des échanges purement osmotiques.

Aucune mesure ne semble avoir été faite par les auteurs sur la pression totale que peuvent acquérir les gaz constituant cette atmosphère interne, et il m'a paru intéressant de faire des recherches à ce sujet.

Or, comme je l'ai montré ailleurs ⁽²⁾ pour une plante aquatique plongée dans l'eau aérée, il existe à l'extérieur deux sortes de pressions : la *pression totale* ou *pression barométrique*, mesurable directement, et la *pression spéciale des gaz dissous*.

(¹) COSTANTIN et GALLAUD, *Revision des Asclépiadacées de Madagascar* (*Ann. d. Sc. nat. : Bot.*, 9^e série, t. VI, 1907, p. 354).

(²) H. DEVAUX, *Du mécanisme des échanges gazeux chez les plantes aquatiques submergées* (*Ann. des Sciences naturelles*, 7^e série, *Bot.*, t. IX, 1889, p. 100 du tirage à part).

La rigidité des parois empêche absolument la pression barométrique de se faire sentir à l'atmosphère interne (tellement même que l'on peut faire le vide à l'intérieur) ⁽¹⁾. Au contraire, la perméabilité de ces mêmes parois aux gaz dissous tend à permettre l'égalisation des pressions gazeuses de part et d'autre.

Si donc la plante est plongée dans l'air libre, la pression dans l'atmosphère interne tendra à être la pression atmosphérique. Mais si elle est plongée dans de l'eau aérée, cette pression de l'atmosphère interne tendra à être *la pression de dissolution de l'air*, non la pression barométrique existant dans le liquide.

En un mot, *dans tous les cas, l'atmosphère interne de la plante ne tendra à avoir que la pression gazeuse extérieure*. « Si bien qu'un manomètre adapté directement à la plante donnerait à peu près la pression des gaz dissous (somme des pressions propres à chaque gaz dissous); tandis qu'un deuxième manomètre placé à côté, mais dans l'eau, donnerait la pression barométrique (somme des pressions données par l'atmosphère et par la colonne d'eau surmontant la plante). »

J'ai tenté ⁽²⁾ de réaliser expérimentalement la vue théorique exprimée ici, c'est-à-dire de mettre un manomètre en communication réelle avec une plante aquatique.

A cet effet je me suis servi d'un simple tube capillaire, clos à une extrémité et contenant un index mobile. La partie sectionnée de la plante est adoptée à l'autre extrémité au moyen d'une solution de gélatine à 20 ou 25 pour 100. Cette solution se coagule vers 30° et donne par refroidissement un joint hermétique très solide.

Dans ces conditions, le tube capillaire est fermé vers l'extérieur, mais il est en libre communication avec l'air confiné dans la plante et la pression de cet air est marquée à tout instant par la position de l'index dans le tube.

Dès le début on constate que cet index se maintient au 0 quand la plante est plongée soit dans l'air, soit dans l'eau normalement aérée, c'est-à-dire à la pression atmosphérique. Mais que va-t-il se produire dans l'eau sursaturée?

Plante dans l'eau sursaturée d'air. — Préparons de l'eau sursaturée d'air par une forte agitation en vase clos avec de l'air comprimé à 2^{atm} environ. Cette eau est versée dans une éprouvette et nous y plongeons la plante.

Immédiatement l'index se déplace dans le tube manométrique, il monte assez rapidement, indiquant qu'une pression croissante s'établit dans les lacunes de la plante. En quelques minutes la longueur de la colonne gazeuse est réduite à $\frac{100}{80}$, c'est-à-dire

(1) DEVAUX, *loc. cit.*, p. 68.

(2) Les expériences relatées ici ont été faites pour la plupart en juin 1908. J'ai tardé à les publier, parce que je comptais les multiplier.

que la pression est devenue $\frac{4.00}{8.0}$; elle s'est donc accrue de $0^{\text{atm}},25$. Mais elle s'élève encore et l'excès arrive à être voisin d'une $0^{\text{atm}},5$ si la saturation est forte et qu'aucun accident secondaire ne se produise.

Avec un rameau d'*Elodea* de 14^{cm} , et une colonne gazeuse de 100^{mm} de long et de $0^{\text{mm}},7$ de diamètre, l'équilibre se produit en 15 minutes environ.

Mais dans une solution saturée d'acide carbonique il suffit de 2 ou 3 minutes.

Au contraire, dans un manomètre semblable, mais dépourvu de plante, l'index ne bouge pas; il indique à très peu près la pression barométrique, quoique plongé au même niveau.

La démonstration expérimentale de nos prévisions est donc faite : *La pression de l'atmosphère interne d'une plante aquatique submergée tend à être uniquement celle des gaz dissous.*

On peut même dire qu'une plante, munie d'un manomètre capillaire, constitue un petit appareil utile aux physiiciens : c'est un *instrument permettant de reconnaître et de mesurer la pression propre des gaz dissous dans l'eau*. On pourrait l'appeler un manomètre hydropneumatique.

Rupture des parois. — Un fait très frappant ici est de voir les parois de la plante, malgré leur délicatesse apparente, résister à une pression interne considérable pouvant atteindre et dépasser $0^{\text{atm}},5$. Cependant leur résistance est limitée, et il est fréquent de voir apparaître tout à coup un filet de bulles d'un point quelconque de la plante. Cette sortie se produit soit par une rupture locale d'un point faible de la paroi (¹), soit par une blessure préexistante fermée par simple capillarité. On sait en effet que la sortie des bulles par une très petite ouverture sous un liquide nécessite une pression d'autant plus forte que les bulles formées sont plus fines.

Notre petit manomètre hydropneumatique ne peut donc servir pour les sursaturations un peu fortes; mais pour les variations normales de la pression de l'air dissous dans les eaux naturelles il donne des indications précieuses.

ZOOLOGIE. — *L'Okapi*. Note de M. WILMET.

L'Okapi, en latin *Okapia Johnstoni*, fut découvert il y a une dizaine d'années dans les forêts de l'Ituri et de l'Uellé (Congo belge). Ruminant de la famille des Giraffidés, il constitue l'intermédiaire entre les Giraffidés tertiaires et les Girafes actuelles.

(¹) L'éclatement de la paroi sous l'influence d'un excès de pression intérieure est probablement rare, en dehors des conditions extrêmes réalisées par l'expérience (DEVAUX, *loc. cit.*, p. 109 du tirage à part).

Okapi est le nom indigène que lui donnent les populations Walésé et Mamvu de l'Ituri; *Dumba* disent les Mabudus et Mangbetus et *Kengé* les Arabisés.

Jusqu'à ce jour aucun Okapi n'a pu être ramené vivant en Europe. Il y a quelques années on en garda un en captivité pendant quelques jours à Api et récemment je réussis à en conserver un vivant pendant 1 mois à Wamba.

D'autres circonstances ont jusqu'aujourd'hui rendu très difficile l'étude de cette race. Tout d'abord l'animal est très rare et son caractère farouche lui fait fuir le voisinage des centres peuplés. Ensuite sa peau a, aux yeux des indigènes, une très grande valeur, car ils s'en font des ceintures, des gaines de couteaux et des ornements qui sont des insignes de chefs.

Les indigènes Mabudus, Mangbetus et Balikas considèrent même l'Okapi comme *Emba* (tabou), c'est-à-dire que seuls les chefs peuvent le toucher, en manger et se parer de ses dépouilles. Pour eux, la valeur d'une peau varie entre 50 et 70 malies, c'est-à-dire de 75^{fr} à 100^{fr}. En Europe, une belle dépouille d'Okapi est estimée à plus de 6000^{fr}, voire même 10000^{fr}.

Seuls les Mambutis, race de pygmées chasseurs, voient les Okapis vivants et les tuent dans la forêt.

En effet l'Okapi ne vit jamais en plaine, ni en forêt marécageuse, mais dans les forêts montagneuses. Le centre de l'habitat se trouve aux environs de Medge, vers les sources de la Gayo et dans les forêts montagneuses des Walésés où il y a d'immenses territoires non peuplés.

Le pelage de la bête est très velouté, noir et blanc ou brun et blanc. La couleur n'est particulière ni à une race, ni au sexe, ni à l'âge : un jeune Okapi au pelage noir peut accompagner une femelle au pelage brun et *vice versa*. L'Okapi est d'une extrême propreté et se lèche, comme les chats, pour se nettoyer. Il veille sans cesse à éviter la boue et tout ce qui pourrait ternir la blancheur de ses pattes blanches musclées.

L'animal a les lèvres noires et la langue bleue et très longue. Les oreilles, très grandes et très mobiles, sont remplies de poils. L'ouïe et l'odorat sont très développés. Fort craintive, la bête se défend par des ruades très vigoureuses. Le sabot est divisé à la façon des chamois.

Vers l'âge de 1 mois, l'Okapi mesure 1^m,05 au garot; un mois après, il a 1^m,17 environ et, adulte, il atteint même la taille du cheval.

Les mâles ont de très petites cornes et les femelles n'en ont aucune trace.

L'Okapi voyage et mange la nuit. Il fuit la grande lumière et en semble ébloui. Il ne broute pas les herbes, mais mange les feuilles des arbres et des arbustes, du mangier entre autres et particulièrement les jeunes tiges dont il est très friand.

Pour boire, il est obligé d'écarter fortement les pattes de devant, vu la hauteur de l'avant-train. La démarche est absolument celle de la girafe, c'est-à-dire qu'il avance à la fois les deux membres du même côté. Ses allures sont le pas et le galop.

La bête dort le jour, debout le plus souvent; quand elle se couche elle se pose la tête sur une grosse branche, un tronc d'arbre renversé ou un autre support.

L'Okapi ne vit pas en troupeau, au plus peut-on rencontrer un couple et un jeune. La femelle n'a qu'un jeune par portée, au dire des indigènes. Les bêtes ne s'accouplent que pendant la saison des pluies; séparés pendant la saison sèche, aux premières pluies le mâle cherche et suit la piste de sa femelle et la rejoint si loin soit-elle. Aussi les indigènes prétendent que s'ils luent au piège une femelle, à la saison des pluies, le mâle sera pris dans la même fosse.

Le jeune Okapi de Wamba fut pris de la façon suivante : les indigènes à la récolte du caoutchouc chassaient pour leur subsistance lorsque par hasard ils rencontrèrent une femelle okapi accompagnée de son jeune.

L'adulte parvint à fuir, mais le petit fut capturé; de la taille d'un poulain, la bête se laissa prendre et porter à bras pendant 4 jours, refusant toute nourriture. Arrivée à Wamba fort fatiguée, elle se remit peu à peu et vécut près d'un mois gardée dans un enclos de 100^m sur 50^m construit en forêt pour lui donner l'illusion de la liberté. (Elle fut nourrie par vingt chèvres laitières et on lui donna du lait condensé délayé dans de l'eau tiède avec un peu de riz; en fait de feuillages, trop jeune, elle les refusa tous sauf quelques jeunes tiges de mangier dont elle se montra friande.)

Peu à peu le jeune Okapi se familiarisa, venant à l'appel de son nom et reconnaissant très bien ceux qui le soignaient, allant même jusqu'à leur lécher les mains.

L'espoir de le ramener vivant en Europe naissait de plus en plus, lorsque le vingt-quatrième jour de sa captivité l'animal, sans motif apparent, refusa toute nourriture. Trois jours après il mourait.

Il ne me resta que la consolation d'envoyer son squelette et sa peau au Musée colonial de Tervueren ainsi que les dépouilles de cinq autres Okapi.

BIOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la reproduction de la sardine algérienne*. (1). Note de M. J. BOUNHIOL, présentée par M. Dastre.

Poursuivant l'exposé succinct des résultats de recherches déjà longues, j'aborderai, dans cette Note, les faits relatifs à la *précocité* et à la *fécondité* de la sardine algérienne.

(1) J. BOUNHIOL, *Sur la reproduction de la sardine algérienne* (*Comptes rendus*, mai 1913).

A. A QUEL AGE LA SARDINE SE REPRODUIT-ELLE POUR LA PREMIÈRE FOIS ? — Cette importante question n'a jamais reçu, à ma connaissance, de réponse nette pour aucune race ou variété de sardine, sur aucun rivage particulier. En utilisant la méthode anatomique que j'ai déjà signalée l'année dernière (1) je crois être arrivé à lui donner, en ce qui concerne les côtes de l'Algérie, une réponse précise.

La sardine algérienne paraît être de taille plutôt petite. Sa longueur totale (moins la nageoire caudale) n'atteint ici que très exceptionnellement 14^{cm},5. C'est un maximum qu'en 7 ans je n'ai pas vu dépassé. A âge égal, les mâles sont toujours plus petits que les femelles.

Les plus jeunes individus que j'ai observés porteurs de glandes génitales complètement mûres, en imminence ou en cours d'expulsion de leurs produits, avaient une taille de 10^{cm} à 10^{cm},3 et une valeur de $\frac{L}{7}$ comprise entre 8,3 et 8,4. Ils étaient âgés de 13 mois, à deux semaines près.

Toutes les années n'offrent pas, du reste, la même précocité des jeunes. La saison comprise entre décembre 1910 et mars 1911 fut particulièrement remarquable à ce point de vue.

Au cours d'une période donnée, on ne trouve pas indifféremment des jeunes très précoces à tous les moments. C'est ainsi que je n'ai jamais rencontré des reproducteurs de 13 mois dans le courant de novembre; j'en ai vu tout-à-fait exceptionnellement fin décembre, très rarement au commencement de janvier, rarement en avril. C'est surtout du 15 janvier au 15 mars qu'on a le plus de chances d'observer les plus jeunes sardines génitalement mûres.

Cette particularité s'explique assez facilement. En se reportant aux faits exposés dans ma précédente Communication (2) on ne perdra pas de vue, en effet, que, d'une part, la période générale de ponte annuelle s'étend

(1) J. BOUNHIOL, *Sur la détermination de l'âge de la sardine algérienne* (*Comptes rendus*, 17 juin 1912). — Quelque temps après la publication de cette Note, j'ai eu le plaisir de trouver dans un travail du Dr Massimo Sella, de l'Institut d'Anatomie comparée de l'Université de Rome : *Sullo sviluppo dello scheletro assiale dei Murenoïdi* (juillet 1912), une parallèle application de cette méthode anatomique (variation de la position de l'anus avec l'âge) chez les Congres. J'y ai lu, excellemment exprimé, le souhait de voir utiliser, d'une manière générale, la variation des proportions relatives des organes pendant la croissance, pour la détermination précise de l'âge de certaines larves, peu connues biologiquement, telles que les Leptocéphales.

(2) J. BOUNHIOL, *Sur la reproduction de la sardine algérienne* (*Comptes rendus*, mai 1913).

de novembre à avril et que, d'autre part, la durée individuelle de la germination ovulaire ne dépasse pas 3 mois. Il en résulte que :

Les animaux ayant plus d'un an, mûrs fin novembre de l'année n ne peuvent être nés qu'en avril, mars, février, janvier de l'année $n-1$; décembre et novembre de l'année $n-2$; ou bien en avril, mars, février, janvier $n-2$ et décembre-novembre $n-3$; ils peuvent être âgés respectivement de : 19 à 20 mois, 20 à 21 mois, 21 à 22 mois, 22 à 23 mois, 23 à 24 mois, 24 à 25 mois; puis de 31 à 36 mois, etc.

Dans les mêmes conditions, ceux qui arrivent à maturité fin décembre de l'année n ne peuvent avoir que : 20 à 21 mois, 21 à 22 mois, 24 à 25 mois; puis 32 à 37 mois; 44 à 49 mois; et provenir des éclosions d'avril, mars, février, janvier de l'année $n-1$; décembre de l'année $n-2$; puis d'avril $n-2$ à décembre $n-3$; d'avril $n-3$ à décembre $n-4$, et ainsi de suite pour ceux trouvés mûrs fin janvier, fin février, fin mars, fin avril.

Les âges déterminés d'après ma méthode ont toujours été trouvés en concordance générale avec ces prévisions.

La proportion de femelles jeunes et de femelles âgées, parmi les animaux mûrs d'une même année est très variable. Toutefois, les âgées prédominent assez nettement en novembre et décembre, au cours des années ordinaires. Dans certaines années exceptionnelles (1911, notamment), j'ai observé une extraordinaire abondance de jeunes dès le mois de décembre.

B. FÉCONDITÉ. — Les ovaires mûrs ont, par paires, un volume de 2500^{mm³} à 3600^{mm³}. En admettant que les ovules bien caractérisés (dimension moyenne : 0^{mm}, 52 de diamètre) arrivent tous à maturité et soient pondus, on obtient le chiffre minimum de 29 000 à 41 000 œufs par femelle.

Dans le calcul de ces nombres, il est, d'ailleurs, tenu compte du volume de la glande vidée. Il convient d'ajouter que les petits ovules, très nombreux, dont la plus grande partie arrive certainement à grossir et à mûrir, n'interviennent dans ce calcul que pour une part grossièrement approchée et évidemment insuffisante. En réalité, la fécondité de la sardine algérienne, dans les conditions normales, est, le plus souvent, supérieure à celle que j'indique ci-dessus. Le chiffre de 45 000 peut être admis, chez notre sardine de petite taille, comme une moyenne très vraisemblable.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Variations de la glycémie pendant l'inanition.*

Note de M. H. BIERRY et M^{lle} LUCIE FANDARD, présentée par M. Dastre.

La teneur en sucre du sang artériel qui, à l'état normal, est sensiblement fixe pour une espèce animale donnée, peut subir des variations importantes

à la suite de troubles apportés dans l'équilibre de la nutrition. Nous avons précédemment montré que l'injection d'adrénaline pouvait amener des perturbations de la glycémie chez l'animal (*Comptes rendus*, 10 février 1913); nous montrerons maintenant que l'inanition est également capable d'exercer une grande influence sur la teneur en sucre du sang.

Nous avons étudié la *glycémie totale*, c'est-à-dire à la fois le *sucre libre*, directement réducteur, et le *sucre engagé en combinaison*, sucre dont la présence ne peut être manifestée qu'après scission de la molécule complexe qui le renferme, et rupture de la liaison qui dissimule sa fonction aldéhydrique. Nous avons pu établir que, dans le sang total, dans le plasma, dans le sérum, dans divers constituants protéiques de ces liquides, il existe des substances qui donnent du sucre réducteur après hydrolyse. Nous aurons à revenir sur l'origine et la nature de ces corps qui ne sont ni des composés glycuroniques, ni du glycogène, ni des glucosides, comme on l'a successivement prétendu. Ces combinaisons hydrocarbonées du sang résistent, *in vitro*, à l'action de la glycolyse ⁽¹⁾ et de la potasse étendue et chaude qui font disparaître le sucre libre; elles sont toutefois rompues à chaud par les acides minéraux ⁽²⁾, et le sucre réducteur libéré devient ainsi dosable par les procédés ordinaires. Nous avons hydrolysé le sang en le chauffant à l'autoclave à 120° avec de l'acide chlorhydrique ⁽³⁾; après neutralisation, les matières albuminoïdes sont précipitées par le nitrate mercurique (méthode Bierry-Portier).

Nous avons recherché si, dans l'inanition, le sucre engagé en combinaison restait dans le sang en quantité fixe, ou bien subissait certaines variations comme le sucre libre, et pouvait, ainsi que ce dernier, jouer un rôle dans l'équilibre de la nutrition. Il nous a semblé que cette question présentait un grand intérêt physiologique.

Nous avons fait ces recherches sur des chiens. Un échantillon de sang artériel fut prélevé à chaque animal, immédiatement avant le début de l'expérience, pour le dosage

(1) Il n'y a donc pas de *glycolyse apparente* comme certains auteurs l'ont affirmé; nous sommes entièrement d'accord avec M. Arthus sur ce point.

(2) La première démonstration de l'existence de substances hydrocarbonées en combinaison dans le sang revient à Pavy. L'idée « qu'il pouvait, *in vitro*, se dégager du sucre dans le sang après chauffage à 56° » doit être rejetée à la suite des expériences de M. Arthus et des nôtres; il en est de même de l'existence dans le sang d'un *sucre virtuel* qui serait une sorte de glycoside, dédoublable à la fois par l'invertine et l'émulsine.

(3) Le temps de chauffe et la quantité de HCl varient un peu avec les sangs ou les sérums, plus ou moins riches en protéiques, provenant d'animaux différents.

du sucre libre et celui du sucre total après hydrolyse (le poids du sucre total, diminué du poids du sucre libre, donne la quantité de sucre réducteur provenant des diverses combinaisons génératrices d'hydrates de carbone). Ces chiens furent mis à l'inanition; on leur donna toutefois de l'eau. Nous primes à chacun, tous les huit ou dix jours seulement, de façon à éviter le retentissement des saignées sur la glycémie, la quantité de sang artériel nécessaire pour faire les deux dosages. Une injection d'adrénaline fut faite à certains animaux après le troisième jour, afin de mobiliser une partie de leur glycogène.

Sucre libre. — Le sucre libre reste sensiblement constant dans la première période de l'inanition (du premier au douzième jour) qui semble correspondre à la période où la réserve en glycogène du foie et des muscles est encore importante. Le sucre libre diminue dans la période agonique qui dure 4 ou 5 jours. C'est la confirmation des travaux de Chauveau et de Claude Bernard. Nous avons remarqué en outre que, pendant la période comprise entre les deux précédentes, le sucre libre augmente quelquefois de façon considérable, pouvant par exemple passer de 1^{er} à 1^{er}, 80 par litre.

Sucre engagé en combinaison. — Ce sucre subit aussi des variations très nettes pendant l'inanition. Il augmente généralement, en même temps que le sucre libre, dans la seconde période. Dans la période agonique, loin de diminuer, comme le sucre libre, il est au contraire au maximum. Nous avons constaté ce fait intéressant, même dans certains cas où la déshydratation de l'organisme ne pouvait entrer en jeu.

Glycogène. — A la fin de nos expériences, nous avons dosé le glycogène du foie et des muscles (méthode Bierry-Gruzewska). Deux fois seulement, au bout de 24 jours et de 31 jours d'inanition, nous n'avons trouvé que des traces de glycogène dans le foie et les muscles, alors que la quantité de sucre libre était très faible et que celle du sucre combiné était maxima. Dans les autres cas, même après 28 jours de jeûne, nous avons trouvé du glycogène en quantité notable dans le foie et les muscles (1^{er}, 48 pour 100 de glycogène dans le foie et 0^{er}, 15 pour 100 dans les muscles au bout de 28 jours, par exemple). Ces faits viennent justifier les critiques de Pflüger touchant les recherches sur le glycogène dans lesquelles on a essayé d'utiliser des animaux prétendus témoins.

Nous donnerons seulement, à titre d'exemple, quelques chiffres obtenus dans deux de nos expériences :

	Sucre libre pour 1000cm ³ .	Sucre combiné pour 1000cm ³ .
I. Chien, 29 ^{kg} ,400, avant expérience.....	0,81	0,88
23 ^{kg} , au bout de 14 jours de jeûne...	1,32	0,95
17 ^{kg} ,400, au bout de 24 jours de jeûne...	0,41	1,40
II. Chienne, 24 ^{kg} ,200, avant expérience.....	1	0,82
(injection de 0 ^g ,015 d'adrénaline dans le péricoton après le troisième jour de jeûne.)		
18 ^{kg} ,700, au bout de 6 jours de jeûne.	1	1,26
15 ^{kg} ,300, au bout de 12 jours de jeûne.	1,88	1,28

Conclusions. — Le sucre engagé en combinaison subit donc, ainsi que le sucre libre, d'importantes variations pendant l'inanition. A ce sujet se pose la question du passage des protéiques aux hydrates de carbone. Il importe en particulier de savoir si le sucre engagé en combinaison doit être considéré comme un terme de passage entre le sucre et les protéiques (1).

PHYSIOLOGIE. — *Action de l'extrait thyroïdien sur la sécrétion surrénale.*

Note de MM. E. GLEY et ALF. QUINQUAUD, présentée par M. Henneguy.

La thèse a été soutenue des rapports fonctionnels réciproques entre diverses glandes à sécrétion interne, en particulier la thyroïde et les surrénales (2); le produit de sécrétion de la première de ces glandes constituerait un excitant pour la seconde et réciproquement l'adrénaline serait un excitant de la fonction thyroïdienne.

Il est possible de voir par des expériences directes si la thyroïde exerce une telle influence sur les surrénales. On peut, en effet, recueillir le sang veineux de ces dernières, qui contient toujours des quantités minimales, mais parfaitement décelables, d'adrénaline; on sait, d'autre part, que l'extrait de glande thyroïde contient le principe actif de la sécrétion; la question est de savoir si des injections d'extrait thyroïdien augmenteront la quantité d'adrénaline déversée dans le sang veineux des surrénales.

Ce sont ces expériences que nous avons faites.

(1) Des expériences en cours, entreprises par l'un de nous avec Albert Ranc, permettront de donner une réponse à cette question.

(2) H. EPPINGER, W. FALTA et C. RUDINGER, *Ueber die Wechselwirkungen der Drüsen mit innerer Sekretion* (Z. für klin. Med., t. LXVI, 1908, p. 1-52 et t. LXVII, 1909, p. 380).

Le sang de la surrénale gauche était recueilli sur des animaux préalablement chloralosés et dont le sang avait été rendu incoagulable par une injection d'albumoses ou

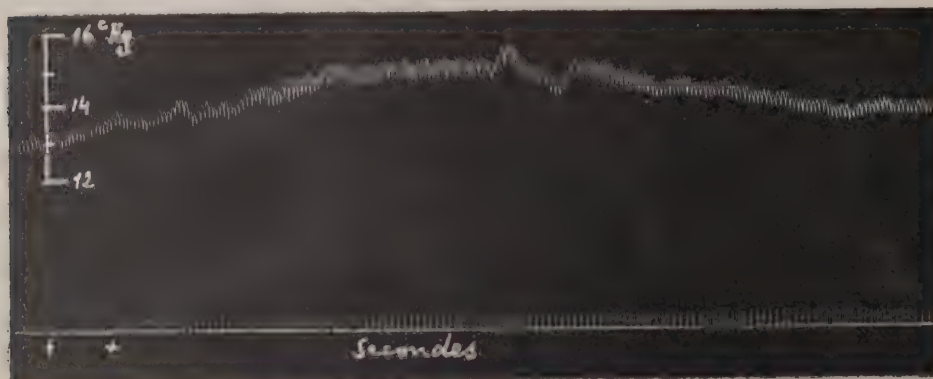


Fig. 1. — Action du sang veineux surrénal sur la pression artérielle.

Vieux chien bâtarde, de 12^{kg}, chloralosé à 3^h50^m. Pression dans le bout central de l'artère fémorale droite. En ++ injection de 7^{cm}³ de sang surrénal normal, provenant d'un autre chien (vieux, de 20^{kg}, 400), dont le sang avait été rendu incoagulable par une injection de 0^g,25 par kilogramme de peptone de Witte.

d'extrait de têtes de sangsues; ces animaux recevaient ensuite des injections d'extrait thyroïdien et, par comparaison, de diverses autres glandes, foie, pancréas, testicules



Fig. 2. — Même chien et mêmes indications que pour la figure 1.

En ++ injection de 10^{cm}³ de sang surrénal recueilli après que l'animal fournisseur du sang avait reçu une injection de 0^g,03 par kilogramme d'extrait thyroïdien. On voit que l'effet vaso-constricteur n'est pas plus marqué qu'après l'injection de sang normal. L'effet cardiaque est plus marqué, mais il faut noter que la quantité de sang normal injecté a été plus faible (7^{cm}³ au lieu de 10).

ou reins (¹). Les divers échantillons de sang recueilli étaient injectés à un autre

(¹) L'extrait thyroïdien provenait du bœuf; les extraits de foie, du pancréas et de reins, du porc, et l'extrait testiculaire, du taureau.

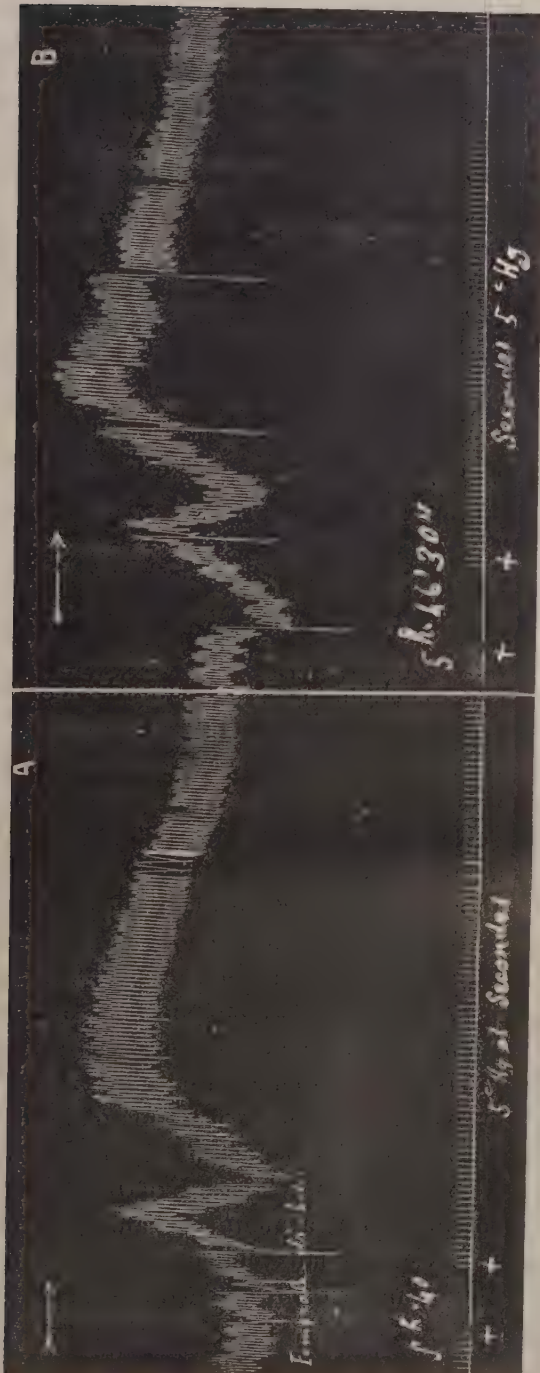


Fig. 3. - Chien roquet de 8 kg, chloralosé à 1/2. Pression dans le bout central de l'artère fémorale droite.

A, en + +, injection de 0.35 cc par kilogramme de sang surrénal d'un autre chien (de 10^h 30, chloralosé, et dont le sang a été rendu incoagulable par une injection de 0.35 cc par kilogramme de peptote de Witte), recueilli pendant les 5 minutes qui ont suivi une injection de 0.05, 10 par kilogramme d'extraît thyroïdien.

B, en + +, injection de 0.05 cc par kilogramme de sang surrénal recueilli pendant les 5 minutes qui ont suivi une injection de 0.05 par kilogramme d'extraît hépatique.

animal (chien chloralosé) sur lequel on mesurait les variations de la pression artérielle, l'épreuve de la pression étant une des meilleures que l'on puisse instituer pour évaluer la teneur en adrénaline d'un liquide organique ou d'un extrait.

Or, les doses faibles d'extrait thyroïdien n'augmentent pas la quantité d'adrénaline du sang surrénal, comme on peut le voir sur les tracés ci-joints (*fig. 1 et 2*), choisis entre bien d'autres. A dose plus forte, 08,05 et 08,10 d'extrait sec par kilogramme d'animal, la sécrétion surrénale augmente, mais de telles doses ne sont plus physiologiques, puisqu'elles correspondent à des quantités de tissu frais variant de 45 à 85, c'est-à-dire dépassant de beaucoup le poids de toute la thyroïde d'un fort chien. D'autre part, les autres extraits d'organes exercent la même action sur la surrénale; nous donnons de ce fait un exemple dans la figure 3, et ce que l'on voit ici avec l'extrait hépatique, nous l'avons obtenu avec les autres extraits que nous avons employés. L'action de l'extrait thyroïdien n'est donc point spécifique.

Les expériences de ce genre ne sont donc pas favorables à la théorie des *interrelations humorales*, telle du moins qu'elle se présente actuellement.

PHYSIOLOGIE. — *Les glandes génitales et le système dentaire.*

Note de M. R. ROBINSON, présentée par M. Léon Labbé.

On connaît l'action des facteurs chimiques (acides) et des agents mécaniques sur la décalcification et l'usure des dents; on sait aussi que le manque d'hygiène entretient et favorise l'éclosion des microbes pathogènes dans la bouche et provoque l'inflammation des gencives et la dénutrition du système dentaire. Mais cette pathogénie simpliste n'explique guère les modifications intimes du métabolisme de ce système, car, dans un même groupe d'individus soumis au régime et aux soins identiques, les uns continuent à avoir une dentition satisfaisante, les autres non.

Nous nous sommes demandé si le vieil adage des accoucheurs, qui dit : *chaque grossesse coûte une dent à la femme*, contenait une part de vérité. Autrement dit, si la sécrétion endocrine des glandes génitales pouvait influencer tant soit peu la nutrition du système dentaire.

Un fait en quelque sorte expérimental nous a frappé d'abord. Dans le laboratoire de notre regretté maître, M. Lannelongue, vivaient depuis 8 ou 9 ans sept ânes, dont trois étaient châtrés et les quatre autres non. Ils étaient nourris exclusivement de foin et avaient servi aux expériences de sérothérapie antituberculeuse. Ces animaux étaient donc plus ou moins tuberculinisés, et ceci est important, vu la fréquence des altérations dentaires chez les tuberculeux.

Nos sept solipèdes ont été envoyés à l'Institut Pasteur, où M. Frasey,

vétérinaire distingué de cet établissement, les a examinés. La dentition était dans un état de perfection que l'on n'est pas habitué à voir chez des ânes de 10 à 14 ans, tous du sexe masculin. La géophagie que l'on a invoquée comme cause de l'usure des dents (*Comptes rendus*, 1912, séance du 28 janvier) ne pouvait être supposée ici, puisque le foin contient autant de terre, sinon plus, que l'avoine par exemple. Le fait saillant à retenir dans cette observation est la suppression de la fonction sexuelle par défaut d'individus femelles.

Autre exemple tiré de la pathologie comparée. Nous avons fait l'autopsie d'un chien griffon dont toutes les dents étaient noires, friables. Nous avons trouvé une cryptorchidie bilatérale avec atrophie glandulaire. D'ailleurs, on connaît la calvitie et l'usure des dents des chiens cryptorchides.

Les eunuques, dont la castration est précoce et complète, ont cependant une chevelure et une dentition parfaite.

Ces deux faits à l'apparence paradoxale se corroborent au contraire. Chez les cryptorchides, les glandes spécifiques sont longtemps comprimées et irritées, d'où une exagération de la sécrétion endocrine. Chez les hommes castrés en bas âge et d'une façon radicale, cette sécrétion n'a jamais existé.

Expérimentalement, nous avons détruit chez un jeune chien les glandes sexuelles par l'injection interstitielle d'une substance caustique (periodate de potasse). En même temps, nous avons provoqué pendant plusieurs mois une glycosurie phloridzinique. Les dents examinées par le professeur Mendel (de l'École dentaire) ont été trouvées intactes.

Ainsi chez les diabétiques et les tabétiques, si la fonction sexuelle est supprimée de bonne heure, les dents peuvent rester en assez bon état.

Cette notion nous paraît fort importante, car les troubles nutritifs observés dans certains organes des tuberculeux, des cancéreux et plus particulièrement des syphilitiques, ne doivent plus être considérés comme une action directe des microbes et de leurs toxines ; un intermédiaire entre ceux-ci et les troubles en question semble être obligatoire : ce sera l'intervention d'une glande endocrine. Le métabolisme du calcium, du fluor, du manganèse, etc., sera ainsi altéré par les lésions ou les troubles fonctionnels des glandes endocrines.

Existe-t-il une action réciproque de la part du système dentaire sur la fonction génitale ?

Deux observations qu'il nous a été donné de connaître sont en faveur de cette hypothèse.

I. Un Arménien, domestique, d'une quarantaine d'années, était au service d'une grande dame parisienne. Un jour le dentiste de cette personne étant en visite chez elle, celle-ci demanda au praticien, sur le désir de l'Arménien, d'arracher les quelques dents de celui-ci. Séance tenante, on fit l'ablation de 18 dents. La victime inconsciente a eu pour récompense un bon appareil, mais perdit toute fonction sexuelle. Les glandes de génération, examinées par nous au bout de 3 mois, étaient complètement atrophiées.

II. Un ouvrier russe de 30 ans environ travaillait depuis quelque temps dans une fabrique de caramel russe, à Saint-Ouen. Il a perdu en très peu de temps la totalité de ses dents devenues noires et friables. Cet homme fut atteint par la suite d'une stérilité complète et de l'atrophie glandulaire.

Ces faits, que nous pourrions multiplier par de nombreuses observations suivies personnellement dans les hôpitaux de Paris, démontrent la synergie des glandes sexuelles avec le système dentaire.

Il semble de plus en plus prouvé que l'irritation des glandes génitales produit une action fâcheuse sur le métabolisme calcaire des os et des dents.

On pourrait donc logiquement, chez les personnes atteintes d'une caducité précoce des dents, combattre cette action funeste des glandes sexuelles par l'opothérapie et même, le cas échéant, par une intervention chirurgicale appropriée à chaque cas (ablation des glandes lésées).

CHIMIE PATHOLOGIQUE. — *Recherches sur les variations de l'acide phosphorique dans l'urine et le foie des cancéreux.* Note de M. ALBERT ROBIN, présentée par M. Armand Gautier.

1. Les variations de l'acide phosphorique urinaire chez les cancéreux sont si étendues que, considérées en bloc, elles semblent échapper à toute systématisation. En tout cas, elles ne présentent rien qui soit caractéristique du cancer.

2. Les variations de l'alimentation figurent au premier rang parmi les conditions susceptibles d'influencer le taux de l'acide phosphorique urinaire.

3. Toutefois, en classant les cancéreux en trois groupes (I. Cancers à marche lente, s'alimentant suffisamment; II. A marche rapide, mal alimentés; III. Cachectiques et inanitiés), on constate :

a. Que dans les cas du premier groupe, où les pertes sont à peu près

compensées par l'apport alimentaire, le rapport de l'azote phosphorique à l'azote total tend à dépasser la normale, ce qui paraît correspondre à une activité nutritive plus grande dans les tissus riches en nucléine :

Premier groupe : Sujets s'alimentant suffisamment. — Marche lente.

Ph^2O^5 .	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{AzT}^{(1)}$.	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{RI}^{(2)}$.
25,040	19,05 pour 100	12,75 pour 100

b. Que dans les cas du deuxième groupe, où Ph^2O^5 s'abaisse notablement, alors que l'azote total se maintient au chiffre des cas du premier groupe, le processus cancéreux retentit sur tous les albuminoïdes de l'organisme qui tendent à se désintégrer davantage, alors que la réfection alimentaire décroît :

Deuxième groupe : Sujets s'alimentant mal. — Marche rapide.

Ph^2O^5 .	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{AzT}$.	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{RI}$.
18,572	15,5 pour 100	17,6 pour 100

c. Que dans les cas du troisième groupe, où l'acide phosphorique, l'azote total et le résidu inorganique décroissent de concert avec élévation du rapport de Ph^2O^5 à l'azote total, la plus grande destruction des tissus riches en nucléine domine la désintégration :

Troisième groupe : Sujets cachectiques et inanitiés.

Ph^2O^5 .	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{AzT}$.	$\text{Ph}^2\text{O}^5 : \text{RI}$.
18,079	22,37 pour 100	22,9 pour 100

4. La diminution de l'acide phosphorique dans le foie cancéreux et chez les cancéreux cachectiques vient à l'encontre de l'hypothèse émise de rétention des phosphates, car elle exclut toute idée de rétention.

5. La diminution du rapport du Ph^2O^5 au résidu inorganique dans les régions les plus atteintes du foie cancéreux, alors que ce rapport reste normal dans les régions relativement saines, vient à l'appui de la précédente conclusion.

(¹) Azote total.

(²) Résidu inorganique.

Acide phosphorique dans le cancer du foie (pour 1000 de tissu frais).

	Ph ² O ₅	AzI.	R. Inorg.
Foie cancéreux, Marche lente, Parties très atteintes . . .	5,46	26,27	44,89
» Marche lente, Parties relativ. saines . . .	6,15	24,62	47,38
» Marche rapide, Parties très atteintes . . .	4,37	16,12	36,73
» Marche rapide, Parties relativ. saines . .	6,85	21,92	48,58
Foie normal	7,16	21,56	47,30

6. L'acide phosphorique lié aux bases terreuses augmente relativement dans l'urine des cancéreux cachectiques, ce qui est en rapport avec une diminution parallèle des réserves calciques dans les tissus; mais c'est aussi le cas dans le foie grassex alcoolique et dans quelques cas de phthisie pulmonaire.

7. La localisation osseuse du cancer s'accompagne aussi d'une déminéralisation terreuse qui croît avec l'étendue de la surface envahie.

Acide phosphorique dans les cancers osseux.

	Ph ² O ₅			Ph ² O ₅ : AzT total.	C : A.
	total (A).	alcalin (B).	terreux (C).		
H. 62 ans, Période de début, diagnostic encore incertain	g 2,700	g 2,300	g 0,400	p. 100 16,4	p. 100 14,8
F. 60 » Huit mois avant la mort . . .	1,764	1,218	0,546	16,0	30,9
F. 65 » Quinze jours avant la mort . .	0,720	0,280	0,440	18,0	61,0
F. 58 » Sarcôme du fémur	1,690	0,910	0,780	17,3	46,1

8. Les variations de l'acide phosphorique en combinaison organique (Ph²O₅ produit) n'ont rien de caractéristique en ce qui concerne le fait du cancer.

Phosphore en combinaison organique dans le cancer.

	Ph-O ₃		PhC : Ph total.	PhC : Az total.
	total.	combiné.		
Cancer de l'estomac (H. 60 ans) . . .	g 2,673	g 0,077	p. 100 2,88	p. 100 0,60
» du foie (H. 50 ans) . . .	2,018	0,025	1,23	0,19
» du foie (H. 60 ans) . . .	2,814	0,141	5,01	0,93

CHIMIE BIOLOGIQUE. - *Catalyse biochimique d'une oxydation lumineuse.*

Note de MM. J. VILLE et E. DERRIEN, présentée par M. A. Gautier.

Les propriétés *peroxydasiques* ⁽¹⁾ de la matière colorante du sang et de ses dérivés ferrugineux (hématine, hémine, etc.) ont été peu utilisées en dehors des réactions colorées dites *réactions du sang*, résultant de l'oxydation d'un grand nombre de composés divers sans intérêt biologique. L'un de nous ⁽²⁾ a montré que l'indol pouvait être oxydé par l'eau oxygénée très diluée en présence d'hématine et donner ainsi de l'indigotine (en passant, sans doute, par le stade indoxyle), par un mécanisme se rapprochant beaucoup plus de ce qui doit se passer chez les êtres vivants que dans les autres procédés d'oxydation : ozone (Nencki), eau oxygénée à 100^{vol} (Porcher).

Les travaux bien connus de Raphaël Dubois ⁽³⁾, sur la biophotogénèse nous ont incités à rechercher s'il n'était pas possible, en utilisant les propriétés peroxydasiques de la matière colorante du sang, de rapprocher de la même façon les phénomènes d'oxyluminescence de la production de lumière par les êtres vivants.

Nos premiers essais ont été faits avec la *lophine* (triphénylimidazol), dont l'oxydation lumineuse par l'air en présence de potasse alcoolique concentrée a été étudiée par Radziszewski en 1871 ⁽⁴⁾. Nous avons constaté que l'oxyluminescence de la lophine est nettement catalysée par le système hématine- H^2O^2 , ainsi qu'il résulte des faits suivants :

Dans un tube à essais (de 18^{mm} à 20^{mm} de diamètre) on introduit 5^{cm}³ d'une solution à 0,4 de lophine pour 100^{cm}³ d'alcool absolu, 6 gouttes de solution de soude au dixième et 10 à 12 gouttes d'eau oxygénée à 10^{vol}. En se plaçant dans l'obscurité, on n'observe aucune luminescence sensible.

Une belle luminescence se manifeste dès qu'on ajoute à la préparation précédente 8 à 10 gouttes d'une solution d'hématine (obtenue en versant goutte à goutte du sang défibriné dans une solution de 2^g d'acide tartrique pour 100^{cm}³ d'alcool à 85°, à raison

⁽¹⁾ Ou *pseudoperoxydasiques* si l'on admet qu'il existe deux sortes de substances activantes des peroxydes : des pseudoperoxydases comme l'hématine et des peroxydases vraies de nature diastasique.

⁽²⁾ E. DERRIEN, *A propos des oxydations par le système sang-peroxyde d'hydrogène* (Bull. Soc. chim. de France, 4^e série, t. IX, 1911, p. 808).

⁽³⁾ R. DUBOIS, Bull. Soc. zool. de France, 1887; Soc. Biol., t. LIII, 1901, p. 702; Assoc. franç. pour l'avancement des Sciences, Toulouse, 1910, p. 194; Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 690.

⁽⁴⁾ RADZISZEWSKI, D. ch. Gesell., t. X, p. 70.

de 1 goutte de sang par centimètre cube d'alcool tartrique, et filtrant pour séparer le précipité protéique).

La luminescence se produit également quand on remplace la solution d'hématine par quelques cristaux d'hémine ou par une dilution sanguine.

Nous avons aussi opéré avec de la lophine en solution dans la pyridine. Dans ce cas, la présence d'acide tartrique, seulement favorisant en milieu alcoolique, devient nécessaire, et l'oxyluminescence n'est obtenue qu'avec l'hématine ou l'hémine.

En préparant à part deux liquides, l'un avec la solution alcoolique de lophine et la solution d'hématine, l'autre avec la soude et l'eau oxygénée, on obtient, par leur mélange, une luminescence bien plus belle et plus intense que celle observée dans les conditions précédentes. Si, alors que la luminescence perd de son intensité, on ajoute un peu d'eau oxygénée et de solution d'hématine, la lumière reprend son intensité primitive, et cela tant que la préparation renferme de la lophine non modifiée.

Nous avons comparé nos essais d'oxyluminescence par catalyse biochimique avec les expériences de Radziszewski par simple action chimique, oxydation de la lophine par l'air en présence de potasse alcoolique. 0^g,025 de lophine avec 0^g,10 de potasse dans 5^{cm}³ d'alcool absolu ne donne aucune luminescence sensible, alors que notre essai, précédemment décrit (avec 0^g,02 de lophine), manifeste une belle luminescence. Le phénomène continue à s'observer, dans notre cas, même si l'on emploie des quantités bien moindres de lophine; il est bien apparent avec 0^g,002 et encore sensible avec 0^g,0002 de lophine. En employant de fortes quantités de lophine, la comparaison est toujours en faveur de la catalyse hématique.

Dans un ballon, 1^g de lophine, 4^g de potasse et 25^{cm}³ d'alcool absolu (proportions indiquées par Radziszewski) donnent bien une luminescence nette par agitation à l'air, mais dans un ballon de mêmes dimensions 1^g de lophine, 25^{cm}³ d'alcool absolu, 30 gouttes seulement de soude au dixième, 50 gouttes d'eau oxygénée à 10^{vol} et 30 gouttes de solution d'hématine produisent une luminescence plus belle, permettant d'apercevoir le visage de l'opérateur et de lire l'heure à une montre.

Si, à l'essai fait d'après Radziszewski, et après un certain temps de mise en expérience, on ajoute de l'eau oxygénée, on n'observe rien de particulier; mais si l'on y verse ensuite quelques gouttes de solution d'hématine, on constate que la luminescence acquiert alors une bien plus grande intensité.

Nous nous proposons de revenir sur l'intérêt que les faits qui précèdent présentent à divers points de vue (rôle des peroxydes et des activateurs de peroxydes dans les phénomènes d'oxyluminescence, action de la lophine sur la matière colorante du sang, rôle de l'acide tartrique, etc.). Nous soulignerons simplement, pour le moment, les analogies frappantes entre l'action de l'association catalytique, à allures *oxydasiques*, hématine-H²O², sur la lophine, et le mécanisme physiologique découvert par R. Dubois chez des animaux luisants (*Pyrophorus noctilucus*, *Pholas dactylus*) : action d'une *luciférase* sur une *luciférine*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'arsenic et le manganèse dans les feuilles jeunes et âgées*. Note de MM. F. JADIN et A. ASTRUC, présentée par M. L. Guignard.

Lors de nos précédentes recherches sur la présence de l'arsenic et du manganèse dans les végétaux (¹), notre attention avait été attirée par le fait que certains organes jeunes, en voie de croissance active, se montraient pauvres en ces deux éléments. D'autre part, Pichard (²), dans ses travaux sur le manganèse avait écrit : « Le manganèse paraît se concentrer dans les parties de la plante en activité végétative, dans les feuilles, les jeunes pousses. »

Il nous semblait que de nouvelles recherches s'imposaient sur ce point. Nous avons, dès lors, institué des dosages comparatifs d'arsenic et de manganèse sur des feuilles jeunes et âgées d'un même végétal à feuilles persistantes.

Mais comme, suivant leur âge, les divers organes végétaux contiennent des proportions variables d'eau et de matières minérales, il était indispensable, dans l'expression des résultats, de tenir compte de ces données; c'est pourquoi nous les avons retenues; elles nous permettront d'envisager sous diverses faces le problème complexe de biologie végétale relatif à la présence, dans les végétaux, des deux éléments considérés et de préciser les observations déjà faites par Pichard.

Les deux Tableaux ci-dessous portent les chiffres obtenus en employant les méthodes déjà indiquées dans nos publications antérieures et sur lesquelles il est inutile de revenir.

I. — *Arsenic contenu dans 100% de substance (en milligrammes).*

	Organe frais.		Organe sec.		Cendres.	
	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.
<i>Crataegus glabra</i> Thunb. (Rosacées)	0,010	0,020	0,036	0,051	0,714	0,729
<i>Eriobothrya japonica</i> Lindl. (Rosacées) .	0,012	0,022	0,043	0,046	0,533	0,473
<i>Prunus Laurocerasus</i> L. (Rosacées)	0,020	0,030	0,080	0,077	1,123	0,748
<i>Pittosporum sinense</i> Desf. (Pittosporées) .	0,008	0,012	0,029	0,033	0,384	0,359
<i>Evonymus europæus</i> L. (Célastrinées) . .	0,008	0,018	0,022	0,041	0,208	0,214
<i>Ligustrum vulgare</i> L. (Oléacées)	0,018	0,020	0,057	0,063	0,837	0,418
<i>Laurus nobilis</i> L. (Laurinées)	0,033	0,040	0,124	0,106	2,869	1,905

(¹) *Comptes rendus*, t. 154, p. 893; t. 155, p. 291 et 406.

(²) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1882.

II. — Manganèse contenu dans 100^e de substance (en milligrammes).

	Organe frais.		Organe sec.		Cendres.	
	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.	Feuilles jeunes.	Feuilles âgées.
<i>Crataegus glabra</i> Thunb. (Rosacées).....	0,80	1,40	2,93	3,58	57,14	51,09
<i>Eriobothrya japonica</i> Lindl. (Rosacées).....	1,20	1,40	4,37	2,95	53,33	30,10
<i>Prunus Laurocerasus</i> (Rosacées).....	0,80	1,52	3,23	3,91	44,94	37,92
<i>Pittosporum sinense</i> Desf. (Pittosporées)....	1,20	1,80	4,29	4,97	57,69	53,89
<i>Evonymus europæus</i> L. (Célastrinées).....	0,60	1,20	1,71	2,92	15,58	14,28
<i>Ligustrum vulgare</i> L. (Oléacées).....	1,50	4,50	4,77	14,28	69,77	94,24
<i>Laurus nobilis</i> L. (Laurinées).....	1,20	2,00	4,34	5,33	104,34	95,23

De l'examen de ces deux Tableaux il résulte que :

1° L'âge d'un même organe végétal influe très sensiblement sur sa teneur en manganèse et en arsenic; il s'ensuit que les nombres trouvés par l'analyse doivent être considérés comme ayant une valeur relative et non absolue;

2° Les différences en arsenic et en manganèse observées entre les feuilles jeunes et âgées d'un même végétal sont surtout sensibles lorsqu'on rapporte les résultats au poids frais : les feuilles jeunes sont moins riches que les feuilles âgées.

Rapportées au poids sec, ces différences, bien que restant du même ordre, sont toutefois moins sensibles.

Rapportées aux cendres, ces différences deviennent d'ordre inverse et corroborent, en ce qui concerne le manganèse, la conclusion de Pichard.

(Observons, cependant, que les chiffres ayant trait au poids sec et aux cendres présentent quelques exceptions que nous signalons fidèlement, mais qui ne paraissent pas changer l'allure générale de nos conclusions.)

Les résultats de cette Note et ceux publiés précédemment (*Journ. de Pharm. et Chim.*, 7^e série, t. VI, p. 529; t. VII, p. 155) montrent, une fois de plus, la nécessité, dans les recherches de Chimie végétale, de bien établir le point de départ, c'est-à-dire le poids frais, le poids sec ou les cendres de l'organe mis en œuvre.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur les substances protéiques de la levure.

Note de M. PIERRE THOMAS, présentée par M. Roux.

Les substances protéiques de la levure ont été peu étudiées jusqu'à présent. Les seuls travaux renfermant quelques résultats précis sont ceux

de Kossel ⁽¹⁾, qui a réussi à en extraire, par l'action de la soude très diluée, une substance appartenant vraisemblablement au groupe des nucléines, et celui de Schröder ⁽²⁾, qui a obtenu, par autolyse en présence d'éther, un produit coagulable mal défini.

J'ai réussi à obtenir, en partant de levure partiellement autolysée, deux substances bien différentes l'une de l'autre, dont voici les principales propriétés :

La première est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les solutions de sel marin à 10 pour 100, et cette solution est incoagulable par la chaleur. Elle se dissout dans les solutions étendues de soude, dans l'eau de chaux et dans les carbonates alcalins; les acides minéraux et l'acide acétique la précipitent de ces solutions. Dans la solution alcaline, l'acide phosphorique fait naître un précipité qui se redissout par un léger chauffage et reparait par refroidissement.

Cette substance contient de 16,10 à 16,18 pour 100 d'azote, 1,75 à 1,83 pour 100 de phosphore et 0,38 pour 100 de soufre; elle donne toutes les réactions colorées des substances albuminoïdes. Par ses propriétés, elle paraît se ranger assez près de la caséine, dans le groupe des corps improprement désignés sous le nom de *paranucléoprotéïdes*. Pour cette raison, je l'ai soumise à une étude comparative avec la caséine et l'ovovitelline; cette étude est résumée dans le Tableau suivant :

	Caséine.	Protéïde de levure.	Vitelline.
Solubilité dans Na Cl à 10 p. 100.	presque insoluble	peu soluble	très soluble
Solubilité dans l'eau de chaux...	très soluble	assez soluble	très peu soluble
Valeur de p_H au début de la précipitation ⁽³⁾	4,2 — 6,3	6,3 — 6,8	8,3 — 8,5
Coagulation par la présure	presque complète	incomplète	nulle

La concentration en ions H nécessaire pour produire le début de la précipitation des protéïdes a été déterminée en ajoutant des quantités croissantes d'acide phosphorique à leurs solutions sodiques, en présence d'une série convenablement choisie d'indicateurs (hélianthine, rouge de méthyle, rouge neutre, naphthol-phtaléine, phénol-phtaléine).

La coagulation par la présure (présure commerciale Hansen) est un

⁽¹⁾ *Zeitschrift f. physiolog. Chemie*, t. III, 1879, p. 284, et t. IV, 1880, p. 290.

⁽²⁾ *Beiträge z. chem. Physiologie u. Pathologie*, t. II, 1902, p. 388.

⁽³⁾ En appelant c la concentration en ions H, on a, d'après Sørensen :

$$c = 10^{-p_H}$$

caractère intéressant du protéide de levure; sans être aussi bonne qu'avec la caséine, elle donne lieu à la formation de grumeaux, qui s'agglomèrent peu à peu en une masse solide. Il est à noter que la vitelline du jaune d'œuf ne coagule pas du tout avec la présure animale; Gerber a montré récemment ⁽¹⁾ que le jaune d'œuf coagule sous l'action de certaines présures végétales.

Lorsque l'on abandonne à l'étuve à 37° une solution de protéide de levure dans la soude à 1 pour 100, on constate que le phosphore passe peu à peu à l'état minéral. Après 48 heures, 37 pour 100 du phosphore sont détachés de la molécule; après 5 jours, ce chiffre atteint 58 pour 100. Ce phénomène, étudié par Plimmer et Scott ⁽²⁾ pour la caséine et la vitelline, se retrouve par conséquent avec le protéide de levure; il vient à l'appui de la conclusion énoncée plus haut. Le protéide de levure paraît donc avoir sa place entre la caséine et la vitelline, mais plus près de la première.

La seconde substance protéique que j'ai pu extraire de la levure présente les caractères d'une albumine. Elle est soluble dans l'eau, coagulable par la chaleur; l'acide acétique ne la précipite pas. Il en est de même si l'on sature sa solution aqueuse de sulfate de magnésium ou si on lui ajoute un volume de solution saturée de sulfate d'ammonium.

La solution neutre ou légèrement acide commence à se troubler vers 40°; elle donne à 41° un léger coagulum très net. Le liquide filtré et chauffé de nouveau reste limpide jusqu'à 49°, puis donne un nouveau coagulum à 50°. On obtient une nouvelle précipitation, très abondante cette fois, entre 55° et 58°, mais ce n'est pas tout : le liquide continue en effet à coaguler, pour ainsi dire d'une façon ininterrompue, jusqu'à 70°.

L'albumine de levure renferme de 16,3 à 16,4 pour 100 d'azote et 0,89 à 0,94 pour 100 de soufre. On peut y trouver de petites quantités de phosphore, variant depuis des traces à peine dosables jusqu'à 0,07 pour 100 dans un échantillon. Cet élément est vraisemblablement accidentel et résulte des difficultés d'une purification complète. Cette albumine donne les réactions de précipitation habituelles avec les réactifs alcaloïdiques et les acides minéraux, y compris l'acide métaphosphorique. Elle donne également les réactions colorées usuelles; la réaction glyoxylique est particulièrement nette (tryptophane).

Il me paraît, dès à présent, que la présence en quantité importante d'une

⁽¹⁾ *Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LXXIV, 1913, p. 53.

⁽²⁾ *Journal of chemical Society*, t. XCIII, 1908, p. 1699.

albumine typique dans la levure est d'un grand intérêt. On sait que de tels corps sont plutôt rares dans le règne végétal, où se trouvent presque toujours des globulines d'un caractère spécial. Par analogie avec la nomenclature actuelle des substances protéiques végétales, je désignerai l'albumine de levure sous le nom de *cerevisine*.

Je poursuis des recherches sur la constitution de ces nouvelles matières protéiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence du bore dans le lait et dans les œufs.*
Note de MM. GABRIEL BERTRAND et H. AGULHON, présentée par M. Roux.

Les recherches que nous avons publiées sur la présence du bore dans l'organisme animal ont montré que non seulement ce métalloïde existe, contrairement à ce qu'on pouvait soutenir jusque-là, chez les animaux comme chez les végétaux, mais, bien plus, qu'il y a lieu d'admettre sa présence normale à tous les degrés de l'échelle zoologique ⁽¹⁾.

Nous nous sommes demandé, à la suite de ces résultats, si le bore est un élément fondamental de la cellule vivante, s'il remplit, comme le fer et le manganèse, un rôle indispensable dans les échanges nutritifs. Cette question nous a conduits à compléter nos recherches statiques par l'examen du lait et de l'œuf des oiseaux. On est fondé à supposer, en effet, que si le bore possède réellement une importance cellulaire, il doit exister déjà aux premiers temps de la vie; qu'il doit se trouver, en conséquence dans le lait, liquide chargé de subvenir à lui seul, durant une période notable, aux besoins alimentaires du jeune mammifère, et même dans l'œuf, c'est-à-dire à une étape du développement où il n'y a pas à se préoccuper de la contamination de l'organisme par les apports extérieurs.

Nous avons opéré sur quatre espèces de laits, recueillis en notre présence, directement dans les vases nettoyés par nous. La recherche du bore, effectuée par la méthode déjà décrite ⁽²⁾, a donné chaque fois un résultat nettement positif ⁽³⁾:

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 248, et t. 156, 1913, p. 732.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 90 et 115, et t. XIII, 1913, p. 396, note.

⁽³⁾ Dans une publication récente (*Bull. Soc. chim.*, 29 juin 1913), M. Robin signale que : « il a été possible de caractériser la présence de traces de bore dans plusieurs échantillons de lait pur » sans indiquer l'origine de ceux-ci, ni les précautions prises pour s'assurer de leur pureté. Dans un lait pur commercial, nous avons trouvé environ 05,003 d'acide borique par litre; on sait qu'on utilise parfois, pour le nettoyage du matériel de laiterie, des substances qui renferment de l'acide borique.

	Poids de lait analysé.		Longueur de la bande après	
			18 heures.	48 heures.
Femme.....	13 ^g	Moufle (1)	2 ^{mm}	7 ^{mm}
Anesse.....	50	»	6	7
Chèvre.....	215	»	9	11
Vache.....	200	»	5	9
»	400	»	réaction spectrale très nette	

Lorsqu'on coagule la caséine (avec de l'acide phosphorique pur), le bore reste en entier dans le sérum, même débarrassé de l'albumine par la chaleur. Peut-être existe-t-il dans le lait à l'état de borate. Sa quantité est très petite. Nous l'avons dosé à l'aide d'une méthode que nous ferons connaître prochainement; nous avons trouvé dans 1 litre de liquide :

Femme.....	0,08 ^{mg}	de bore, correspondant à	0,5 ^{mg}	environ de B(OH) ²
Anesse.....	0,1	»	0,6	»
Vache.....	0,2	»	1,1	»

Le bore est aussi présent dans l'œuf des oiseaux comme le montrent les résultats rapportés dans le Tableau suivant :

résultats rapportés dans le Tableau suivant :

		Poids sec.		Poids frais.		Longueur de la bande après	
						18 heures.	48 heures.
<i>Poule :</i>							
Coquille et membrane....	Moufle	29 ^g				3 ^{mm}	5 ^{mm}
Jaune (2).....	»	34		70 ^g		1	2
Blanc.....	»	23		170		4	5
» (autre origine).....	»	20		»		4	5
»	»	30		»		réaction spectrale très nette	
Membrane coquillière....	»	0,9		»		2,5	3
Coquille sans membrane..	»	30				2	2
<i>Pigeon :</i>							
Coquille et membrane....	»	13		»		1	3
Jaune.....	»	19		48		2	3
Blanc.....	»	14		119		4	5
<i>Canard sauvage :</i>							
Coquille et membrane....	»	15		»		2	3
Jaune.....	»	20		36,5		1	2
Blanc.....	»	12		105		5	7

(1) Le lait ayant été additionné, avant d'être desséché et calciné, de 2^{cm³} de soude normale (du sodium) pour 100^{cm³} de liquide.

(2) Le jaune d'œuf donne des cendres acides; il est nécessaire de l'additionner d'environ 20^{cm³} de soude normale par 30^g de matière sèche.

		Poids sec.	Poids frais.	Longueur de la bande après	
				18 heures.	48 heures.
<i>Dinde :</i>					
Coquille et membrane ...	Moufle	15 ^g	» ^g	2 ^{mm}	3 ^{mm}
Jaune.....	»	20	»	1	2
Blanc.....	»	1	»	2	3
»	»	5	»	4	5
<i>Oie :</i>					
Coquille sans membrane .	»	20	»	1	2
Membrane coquillière....	»	3	»	3	4
Jaune.....	Bombe	20	31	2	3
Blanc.....	Moufle	15	130	7	8

On peut déjà remarquer, en comparant ces résultats entre eux, que, à l'inverse de ce qui a été observé pour le fer et pour le manganèse, le bore est surtout localisé dans le blanc. Les chiffres ci-dessous donnent une mesure de la différence de teneur en bore du jaune et du blanc :

<i>Poule :</i> Jaune....	0,016 ^{mg}	par kilo sec; soit	0,008 ^{mg}	par kilo frais
» Blanc....	1	»	0,136	»
<i>Dinde :</i> Blanc....	1	»	»	»
<i>Oie :</i> Blanc....	1	»	0,116	»

Il est vraisemblable, d'après tous ces résultats et ceux que nous avons publiés antérieurement, que le bore se range à côté des autres éléments catalytiques de la cellule vivante.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur les vibrions et leurs toxines.* Note de
MM. H. POTTEVIN et H. VIOLLE, présentée par M. Roux.

On convient généralement aujourd'hui de considérer comme cholérique tout vibron cholériforme auquel on a reconnu l'un ou l'autre des deux caractères suivants : être agglutinable (à $\frac{1}{1000}$ au moins) par le choléra-sérum, donner la réaction de Pfeiffer.

Cette définition permet, l'expérience l'a prouvé, d'assurer le diagnostic bactériologique du choléra dans des conditions de sécurité suffisantes, pratiquement, pour les besoins de la prophylaxie. Mais elle comporte des réserves.

D'une part, assez souvent les vibrions isolés de cas typiques de choléra ne sont pas agglutinables, et les recherches faites cette année même, au lazaret de Tor, ont permis de constater que, chez un individu mort du choléra, diverses régions de l'intestin pouvaient renfermer, en cultures pures, l'une des vibrions agglutinables, l'autre des vibrions non agglutinables.

D'autre part, nous apportons la preuve que les vibrions agglutinables existent dans les eaux superficielles, en dehors de toute contamination récente, supposable, par des produits cholériques.

Nous avons isolé de l'eau de la Seine, puisée à Saint-Cloud, au mois d'avril 1913, un vibrion présentant tous les caractères morphologiques et culturels du vibrion de Koch, monocilié; pathogène pour le cobaye, le pigeon, le lapin, et pour les petits lapins en ingestion d'après la méthode de Metchnikoff. Il est agglutiné par le choléra-sérum jusqu'à la dilution ($\frac{1}{10000}$) qui correspond à la limite d'activité vis-à-vis des races cholériques types; donnant la réaction de Pfeiffer. Son sérum homologue, obtenu par immunisation du lapin, agglutine au même type ($\frac{1}{1000}$) et bactériolyse ses cultures et celles des vibrions types.

Notre vibrion de Saint-Cloud et la race prise pour terme de comparaison fixent le complément en présence de l'un ou de l'autre de leurs sérums homologues, et ne le fixent pas avec les sérums correspondants d'animaux neufs.

Dans les cultures en bouillon, le vibrion de Saint-Cloud sécrète une toxine et une hémolysine thermolabiles, neutralisées l'une et l'autre, *in vitro*, par le choléra-sérum antihémolytique et antitoxique décrit antérieurement par l'un de nous.

Pour chacune des races de vibrions, classées ou non dans le groupe cholérique, dont les produits de sécrétion se montrent à la fois hémolytiques et toxiques, se pose la question de savoir si les deux propriétés sont fonction d'une seule et même substance active ou de deux substances distinctes. Les savants qui l'ont envisagée se sont prononcés en sens inverses. Les observations suivantes nous semblent devoir faire conclure, au moins pour les cas étudiés, en faveur de la dualité :

a. La toxine filtrée du vibrion de Saint-Cloud est mise au contact de globules rouges de mouton (la quantité de globules provenant de 3^{cm}³ de sang pour 6^{cm}³ de toxine); après 20 minutes de contact à — 37°, l'hémolyse n'étant pas encore commencée, on

(¹) POTTEVIN, *Toxine et antitoxine cholériques* (*Comptes rendus*, t. 156, p. 1631).

centrifuge. Les globules ont déjà fixé l'hémolysine, car, dilués dans l'eau physiologique et mis à l'étuve, ils s'hémo lysent complètement en quelques heures. En recommençant l'opération sur la même toxine, on constate qu'après deux traitements les globules du troisième ne s'hémo lysent pas et que le liquide surnageant a perdu tout pouvoir hémo lytique. Son pouvoir toxique, thermolabile, n'a pourtant que faiblement diminué, le cobaye succombe en moins de 12 heures à l'injection intra-péritonéale d'une dose représentant deux fois la dose mortelle avant traitement.

Les deux autres expériences ont été faites avec la toxine hémo lytique décrite par l'un de nous, dans la Note déjà visée.

b. La fixation de l'hémolysine sur les globules de mouton est réalisée d'après la technique indiquée ci-dessus. Avant traitement, la toxine tuait le cobaye à la dose de 1^{cm^3} dans le péritoine. Après traitement, tout pouvoir hémo lytique ayant disparu, elle tue le cobaye à la dose de 2^{cm^3} , et tue également le pigeon par injection intra-veineuse.

c. En concentrant la toxine par distillation sous pression réduite jusqu'au $\frac{1}{2}$ de son volume environ, on obtient un liquide qui, injecté dans la cavité céphalo-rachidienne du lapin à la dose de $0^{cm^3},6$, provoque la mort dans un délai qui varie de quelques minutes à une heure ou deux. La même injection de toxine, chauffée ou saturée par le sérum, reste sans effet.

Quand les animaux succombent à l'injection intra-rachidienne, le sang prélevé aussitôt après la mort ne présente aucune altération. Il n'y a pas trace d'hémolyse, et l'on ne peut mettre en évidence l'existence d'hémolysine, soit en solution dans le plasma, soit fixée sur les globules, comme il arrive pour les animaux qui succombent à l'injection intra-veineuse.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Formule barométrique simplifiée pour la mesure des altitudes.* Note de M. ALPHONSE BERGET, présentée par M. Ch. Lallemand.

La mesure des hauteurs à l'aide du baromètre est, le plus souvent, le seul moyen qui soit à la portée des géographes voyageurs. Pour faciliter cette mesure, les constructeurs ont réalisé des baromètres anéroïdes dont le cadran porte des divisions égales devant donner directement les altitudes atteintes; ces instruments (à l'exception de ceux du colonel Goulier), quand on y lit directement les altitudes, peuvent conduire à des erreurs notables, dès que les différences de niveau sont un peu fortes.

La meilleure manière d'utiliser le baromètre à la mesure des altitudes

consiste à observer la hauteur de mercure aux deux stations dont on veut connaître la différence de niveau, ou, si l'on dispose d'un baromètre anéroïde, les chiffres du cadran qui indiquent cette hauteur. Il faut connaître également les nombres qui indiquent les températures de l'air aux deux stations, les tensions de la vapeur d'eau et, si l'on se sert d'un baromètre à mercure, les températures qu'indique le thermomètre fixé à l'instrument (avec les baromètres anéroïdes *compensés* ces derniers nombres ne sont pas nécessaires).

Les lectures des hauteurs H_0 et H de la colonne de mercure aux deux stations, ainsi que les autres observations, doivent être faites, autant que possible, *simultanément*. A l'aide des nombres observés, on calcule la différence de niveau Z de deux stations à l'aide de la formule suivante que donnent les *Tables météorologiques internationales* :

$$Z = 18400(1,00157 + 0,00367t) \left(\frac{1}{1 - 0,378 \frac{z}{h}} \right) \\ \times (1 + 0,00259 \cos 2\lambda) \left(1 + \frac{Z + 2z}{6371104} \right) \log \frac{H_0}{H},$$

dans laquelle h représente la moyenne entre H_0 et H , z l'altitude de la station inférieure, t la température moyenne entre la température de l'air θ et θ_0 aux deux stations, et λ la latitude.

Le calcul de Z à l'aide de cette formule est long et pénible. Pour le faciliter, on a construit des Tables dans lesquelles une partie des termes qui y figurent sont tout calculés pour les diverses valeurs des variables d'observation; mais il faut posséder ces Tables et, même avec leur aide, les calculs exigent une certaine habitude.

Si l'on se contente d'une approximation de $\frac{1}{500}$, bien suffisante quand on emploie le baromètre anéroïde, qui n'en comporte pas de plus grande, on peut se servir d'une formule plus simple, dont j'ai déterminé le coefficient numérique, pour toutes les différences de niveau comprises entre zéro et 2500^m environ. Cette formule ne demande ni l'emploi des Tables de logarithmes, ni celui des Tables spéciales, et n'exige que des opérations simples d'arithmétique.

La formule que je propose est la suivante :

$$(1) \quad Z = 30 \frac{D}{h} (t + 269),$$

dans laquelle Z est la différence de niveau cherchée, D la différence des pressions lues sur le baromètre aux deux stations, h la valeur moyenne de la pression à ces deux endroits et t la température moyenne.

Les calculs sont, on le voit, fort simples. Malgré cela, la précision donnée par la formule est amplement suffisante, comme le montrent les exemples suivants, où les résultats de la formule (1) sont comparés à ceux que donne le long calcul de la formule logarithmique.

a. *Altitude du Guanaxuato, déterminée par de Humboldt.* — Les données sont :

$$H_0 = 763^{\text{mm}}, 15, \quad H = 600^{\text{mm}}, 95, \quad \theta_0 = 25^\circ, 1, \quad \theta_1 = 21^\circ, 3.$$

La formule (1) donne $Z = 2082^{\text{m}}, 63$ (la formule logarithmique donne $Z = 2084^{\text{m}}$).

b. *Altitude du Puy de Dôme.* — Les données sont :

$$H_0 = 738^{\text{mm}}, 7, \quad H_1 = 647^{\text{mm}}, 8, \quad \theta_0 = 11^\circ, 5, \quad \theta_1 = 7^\circ, 1.$$

La formule (1) donne $Z = 1092^{\text{m}}$ (la formule logarithmique donne $Z = 1089^{\text{m}}$).

c. *Exemple tiré des Tables météorologiques internationales, p. A.42.* — Les données sont :

$$H_0 = 739^{\text{mm}}, 73, \quad H_1 = 583^{\text{mm}}, 41, \quad t \text{ (moyen)} = + 8^\circ.$$

La formule (1) donne $Z = 1963^{\text{m}}$ (la formule logarithmique donne $Z = 1965^{\text{m}}$).

d. *Exemple tiré des Instructions météorologiques.* — Les données sont :

$$H_0 = 719^{\text{mm}}, 4, \quad H_1 = 543^{\text{mm}}, 2, \quad \theta_0 = 17^\circ, 5, \quad \theta_1 = 2^\circ, 1.$$

La formule (1) donne $Z = 2339^{\text{m}}, 6$ (la formule logarithmique donne $Z = 2338^{\text{m}}$).

On voit donc que la précision de la formule (1) justifie son emploi; elle a pour elle sa très grande simplicité et la facilité des calculs qu'elle comporte et qui la rendront précieuse, j'espère, pour les voyageurs. Elle ne doit pas, je le répète, être employée au calcul de différences de niveau supérieures à 3000^m.

A 4 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 6 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 9 JUIN 1913.

Observatoire central de l'Indo-Chine. Service météorologique. *Bulletin pluviométrique*, publié par G. LE CADET, Directeur : *Tableaux mensuels, annuels et carte* : année 1912. Phu-Lien, 1913; 1 fasc. in-f°.

Calcul des orbites et des éphémérides, par LUC PICART, Directeur de l'Observatoire de Bordeaux; avec 23 figures dans le texte. Paris, Octave Doin, 1913; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Baillaud.)

Dacia preistorica, de NICOLAE DENSUSIANU, cu o prefata de Dr C.-I. ISTRATI. Bucarest, 1913; 1 vol. in-8°. (Hommage de M. Istrati.)

Société d'Histoire naturelle d'Autun; 25^e *Bulletin*. Autun, Dejussieu et Demasy; Paris, P. Masson, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Lacroix.)

Katalog der im Jahre 1908 registrierten seismischen Störungen, von SIEGMUND SZIRTES. (Publications du Bureau central de l'Association internationale de Sismologie. Série B. Catalogues.) Strasbourg, 1912; 1 fasc. in-8°.

Mitteilungen des Zentralbureaus der Internationalen Seismologischen Association, 1913. Nr 1. *Die internationale Zeitkonferenz zu Paris im Oktober 1912*. Leipzig, imp. Breitkopf et Härtel, s. d.; 1 fasc. in-8°.

The date sugar industry in Bengal, an investigation into its chemistry and agriculture, by HAROLD-E. ANNETT, assisted by G.-K. LELE and BHAILAL-M. AMIN. (*Memoirs of the Department of Agriculture in India*. Chemical series; t. II, n° 6.) Calcutta, s. d.; 1 fasc. in-8°.

The dispersion of the gipsy moth, by A.-F. BURGESS. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Entomology; *Bulletin* n° 109; february 11, 1913.) Washington; 1 fasc. in-8°.

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino; t. XLVIII, disp. 1^a-3^a, 1912-1913. Turin, 1913; 3 fasc. in-8°.

Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino; serie secunda, t. LXIII. Turin, 1913; 1 vol. in-4°.

Memoirs of the National Academy of Sciences; t. X. Washington, 1911; 1 vol. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 JUIN 1913.

Institut de France. Académie des Sciences. *Bulletin du Comité international permanent pour l'exécution photographique de la Carte du ciel*; t. VI, fasc. 1. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 vol. in-4°.

Institut de France. Académie des Sciences. Observatoire d'Abbadia : *Tables pour le calcul de la précession en A. R. et D., équinoxe de 1900*. Observatoire d'Abbadia, Hendaye (B.-P.), 1913; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. A. Verschaffel.)

Société française de Physique. *Les idées modernes sur la constitution de la matière*, Conférences faites en 1912, par E. BAUER, A. BLANC, E. BLOCH, M^{me} P. CURIE, A. DEBIERNE, L. DUNOYER, P. LANGEVIN, J. PERRIN, H. POINCARÉ, P. WEISS. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 vol. in-8°.

Statistique générale de la France. *Annuaire statistique*, trente et unième Volume, 1911, publié par le Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 vol. in-4°.

Bulletin de l'Institut aérotechnique de l'Université de Paris. — Fasc. III. *Études sur les hélices et les surfaces d'aviation. Mesures sur les aéroplanes en plein vol. Études aérodynamiques au ventilateur, variations du vent, coefficient de sécurité d'une voilure*. Paris, H. Dunod et Pinat, 1913; 1 fasc. in-4°.

Congrès géologique international; XII^e session, Canada, août 1913; 3^e circulaire. Ottawa, publié par le Victoria Memorial Museum, 1913; 1 fasc. in-8°.

Travaux de la Commission lyonnaise d'Études hydroscopiques. — Fasc. I. *Hydroscopie et rabdomancie : Généralités, bibliographie*, par MM. ÉMILE BIROT et CLAUDIUS ROUX; avec des *Notes et Hypothèses*, par CAMILLE HÉMON. — Fasc. II. *Expériences de rabdomancie, faites ou à faire, à Lyon, en 1912 et en 1913*, par MM. ÉMILE BIROT et CLAUDIUS ROUX. Lyon, imp. A. Rey, 1913; 2 fasc. in-8°. (Adressé, par les auteurs, pour la Commission des Sourciers.)

La faune paléocène de Landana, par EM. VINCENT, LOUIS DOLLO et MAURICE LERICHE. (*Annales du Musée du Congo belge : Géologie, Paléontologie, Minéralogie*; série III. *Bas et moyen Congo*. Tome I, fasc. 1 : *Matériaux pour la Paléontologie du bas et du moyen Congo*.) Bruxelles, mars 1913; 1 fasc. in-f°.

Annales de la Société géologique de Belgique; t. XL, 1^{re} livraison. Liège, H. Vailant-Carmagne, 1912-1913; 1 fasc. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 23 JUIN 1913.

Savants du jour. *Gaston Darboux, biographie, bibliographie analytique des écrits*, par ERNEST LEBON.

Le troisième œil des Vertébrés, par CH. FRANCOTTE; Conférence, accompagnée de projections lumineuses, faite à la séance publique des Sciences, le 17 décembre 1912. Bruxelles, Hayez, 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Deuxième Congrès français du Froid, Toulouse, 22-25 septembre 1912. Comptes rendus, rapports et communications du Congrès, publiés par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DU FROID; t. I, et II. Paris, s. d.; 2 vol. in-8°. (Présenté par M. d'Arsonval.)

Titres et travaux scientifiques du Dr L. TANON. Paris, Vigot frères, s. d.; 1 fasc. in-8°.

Les richesses des contrées tropicales mises par le soleil à la disposition de tous, quelles que soient leurs provenances ou leur emploi, par CH. TELLIER. Paris, F. Blénil, 1913; 1 fasc. in-8°.

La conservation de la viande et des matières organiques alimentaires par des moyens naturels, par CH. TELLIER. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1913; 1 fasc. in-8°.

Compagnie des Chemins de fer du Midi. Assemblées générales ordinaire et extraordinaire des Actionnaires du 28 avril 1913, présidence de M. GEORGES TREISSIER. Rapports du Conseil d'administration. Résolutions des Assemblées. Paris, Société générale d'impression, 1913; 1 fasc. in-4°.

Annales de la Faculté des Sciences de Marseille; t. XXI, fasc. 1-3. Marseille, P. Ruat; Paris, A. Hermann et fils, 1912; 3 fasc. in-4°.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, publication paraissant tous les deux mois; 41^e année, n° 1, janvier-février 1913. Rouen, J. Girieud; 1 fasc. in-8°.

Royal Observatory, Hongkong. Monthly meteorological Bulletin, avril 1913. Hongkong, 1913; 1 fasc. in-4°.

A dry rot of the irish potato-tuber, by E. MEAD WILCOX, GEORGE-K.-K. LINK and VENUS-W. POOL. (*Bull. of the Agricultural Station of Nebraska. Research Bulletin*, n° 1.) Lincoln, Nebraska, mars 1913; 1 fasc. in-8°.

Fusiform bacilli. Isolation and cultivation, by CHARLES KRUMWIEDE and JOSEPHINE PRATT. (Extr. de *The Journal of infectious diseases*; t. XII, n° 2, mars 1913, p. 199-201.) Chicago; 1 fasc. in-8°.

Ley organica estatutos y reglamento de la Academia de Medicina; edición oficial. Caracas, 1913; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société géologique de Belgique. Publications relatives au Congo belge et aux régions voisines; année 1912-1913; annexe au Tome XL des Annales; fascicule 1. Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1913; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine; 11^e année, n° 1. Bucarest, 1913; 1 fasc. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 30 JUIN 1913.

Ports maritimes de la France. Département du Var : Notices sur les ports des Lèques, du Brusq, de la Coudourière, du Mourillon, du Niel, du Lavandou et de Cavalaire, par M. COTTALORDA et M. MOREAU; mises à jour par M. CHAUVÉ. — *Notices complémentaires sur les ports de Sanary, Toulon, Saint-Tropez, Sainte-Maxime et Saint-Raphaël; modifications survenues de 1893 à 1911*, par M. COTTALORDA et MM. MOREAU, CHAUVÉ, CASSIER, MATHIEU; publiées par le Ministère des Travaux publics, des Postes et des Télégraphes. Paris, Imprimerie nationale, 1912; 2 fasc. in-4°.

Essai théorique sur la mécanique de la magnétochimie, par ÉMILE STAYCO. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-8°.

Matirea y fuerza, apuntes para una teoria nueva, por AUGUSTIN BRAVO. Madrid, J. Pueyo, 1912; 1 vol. in-8°.

Tables for the computation of the Jupiter perturbations of the group of small planets whose mean daily motions are in the Neighbourhood of 750, by D.-T. WILSON. Upsal et Stockholm, 1912; 1 fasc. in-4°.

Comissão geographica e geologica do Estado de S. Paulo. *Exploração do Rio Grande e de seus afluentes*, 1913. Sao Paulo, 1913; 1 fasc. in-f°.

Geosynklinale und Rahmenseitung. Zerrungsgebiete und Vulkanismus im australasiatischen Archipel, von J. ELBERT. (Extr. de *Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin*; 1912, n° 3.) 1 fasc. in-8°.

Die hydrodynamische Aethertheorie, von H. RUDOLPH. Coblenz, W. Groos, 1913; 1 fasc. in-8°.

Ueber vergleichende Temperaturmessungen und deren klinische Bewertung, von CARL STÄUBLI. (Extr. de *Münchener medizinischen Wochenschrift*; n°s 19 et 20, 1913.) Munich, J.-F. Lehmann; 1 fasc. in-8°.

A monograph of the genus Dryopteris; part I. — The tropical american pinna-tifid-bipinnatifid species, by CARL CHRISTENSEN. Copenhague, 1913; 1 vol. in-4°.

Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'Académie royale de Médecine de Belgique; collection in-8°, t. XXI, fasc. 1. Bruxelles, J. Goemaere, 1913; 1 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 26 mai 1913.)

Note de MM. *J.-B. Senderens* et *J. Aboulenc*, Éthers-sels dérivés de l'octanol₂, etc. :

Page 1622, lignes 3, 4 et 26 en remontant, *au lieu de 2 et même 1 pour 100, lire 4 et même 2 pour 100.*

(Séance du 16 juin 1913.)

Note de M. *Carl Störmer*, Sur une expédition pour l'observation des aurores boréales à Bossekop, au printemps de 1913 :

Page 1871, ligne 10, *au lieu de Store Korones, lire Store Korsnes.*

Dans la planche I, *au lieu de Bossekop, lire Store Korsnes; au lieu de Store Korsnes, lire Bossekop.*

Note de M. *H. Zilgien*, Transformation du calomel en sels solubles de mercure dans les milieux digestifs :

Page 1863, lignes 6 et 13, *au lieu de 25^{cm³} d'ammoniaque, lire 0^{cm³}, 25.*

FIN DU TOME CENT-CINQUANTE-SIXIÈME.